№ 7. Rok I.

PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY.

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNEMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-r. St. Weila, ze współudziałem D-r. A. J. Goldsobla i D-r. St. Tarczyńskiego.

Zużytkowanie odcieków z pod maszyn papierniczych.

Stałe podnoszenie się cen robocizny, podrożenie produktów surowych do wyrobu papieru służących, przy ciągle zwiększającej się konkurencji na rynku papierniczym, zmuszają fabrykantów papieru do szukania nowych, coraz więcej ekonomicznych sposobów fabrykacji.

Wdzięcznem polem do robienia oszczędności są jeszcze odcieki z pod maszyn papierniczych.

Dotąd zużytkowywano część tych wód z pod sita, skierowywując je na piasecznik lub kadzie mieszalne, do rozcięczania mas, zamiast wody czystej, lwią część jednak wypuszczano czasami zupełnie, częściej via rozmaite stożki, odstajniki, lub specjalne aparaty łapiące. Lecz i takie przepuszczanie wód odciekowych przez rozmaitego rodzaju urządzenia wyłapujące było dalekie od ideału, ponieważ po pierwsze wyłapywano zależnie od urządzenia, od 50 do 90% zawieszonego materjału i powtóre, że wyłapany w ten sposób materjał był nieczysty i nie mógł być z powrotem na maszynę papierniczą zwrócony, a mógł być zużyty jedynie na papiery pakowe najtańsze, szare lub ciemne.

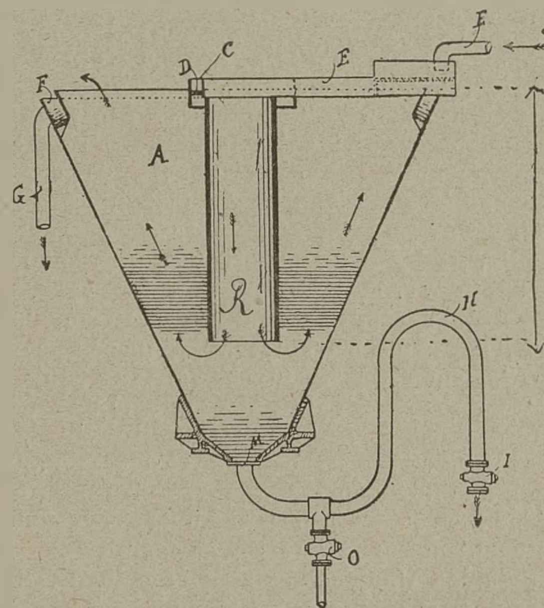
Przy skierowywaniu części wód podsitowych z powrotem na maszynę wydajność masy papierowej, jak to wielokrotnie sprawdzałem, wynosiła 88—90% włókna przy papierach celulozowych. Przyjmując więc stratę na włóknie na maszynie papierniczej mniej więcej 10%, przy cenie masy celulozowej 9 kop. za funt, otrzymamy straty na dobę na maszynie o produkcji 200 cent.—2000 ℔ = 180 rubli; jeśliby za pomocą wyżej wymienionych instalacji udało się nawet całe 20 cnt. wyłowić—to i w takim razie strata byłaby znaczną, gdyż wyłowione włókno, nieczyste, może iść na papiery tylko najpośledniejsze. Przyjmując cenę takiej masy brudnej $2\frac{1}{2}$ kop. za funt, odzyskiwano zaledwie 50 rubli na dobę, czysta więc strata wynosiła jeszcze mniej więcej 130 rubli na dobę.

Zużytkowywano tu tylko wody z pod sita maszyny papierniczej, i to nie wszystkie, najszlachetniejsze i najbogatsze we włókno odcieki z pod prasy Gautscha nie były wyzyskane zupełnie. Dodać należy, że wody odciekowe z pod maszyny papierniczej przy tym systemie pracy były silnie rozcieńczane wodą świeżą z licznych rur szprycowych.

Doskonałe wyzyskanie wód odciekowych z pod maszyn papierniczych umożliwiły dopiero aparaty systemów Schneidra i Antoine'a. Obydwa systemy przedstawiają zbiorniki, rodzaj odstajników, w których przy stałej, ciągłej cyrkulacji wód odciekowych z pod maszyny papierniczej, włókno opadające na dół, zbiera się w dolnych częściach aparatu i ztamtąd zgęszczone idzie z powrotem do kadzi mieszalnych i na piasecznik, a woda odwłókniona górą wypływa i użytą zostaje do zapuszczania holendrów masowych i do rur szprycowych pod sitem.

Aparaty Schneidra są wielkie i kosztowne, gdy aparaty Antoine'a odznaczają się stosunkowo małymi rozmiarami i taniością, i dla tego też szybciej się od pierwszych rozpowszechniają. Z aparatami Antoine'a miałem możność pracować na dwóch maszynach i stwierdziłem ich rzeczywiście wysoką pożyteczność.

Aparat przedstawia rodzaj stożka, do którego do środka na pewnej oznaczonej ściśle wysokości dochodzą wody z pod maszyny. Z załączonego szkicu łatwo się można zapoznać z urządzeniem całego aparatu:



Zbiornik A zbudowany z blachy żelaznej, wewnątrz wyłożony blachą ołowiową (dla maszyn bibułowych wyłożenie ołowiem jest zbyteczne). Zbiornik ten spoczywa na słupach żelaznych lub podmurowaniu.

Wewnątrz zbiornika A jest umocowana za pomocą drutów żelaznych poprzecznych (na szkicu nieoznaczonych) żelazna skrzynka C; skrzynka ta utrzymuje szeroką rurę R, przez którą dostają się wody do środka aparatu. Dookoła zaś skrzynki C umocowane jest sitko metalowe, na które w miarę potrzeby, w poszczególnych wypadkach, kładzie się ałun. Dookoła górnej krawędzi zbiornika, biegnie rynna F, do której przelewa się ze zbiornika wodą odwłókniona i przez rurę odprowadzającą G idzie na holendry i do rur szprycowych.

Pompa odśrodkowa podaje wodę z pod maszyny do aparatu przez rurę E i rynnę C.

Otwór dolny aparatu M przez rurę H jest skomunikowany z maszyną papierniczą—rura H posiada dwa krany: O do spuszczania wód z aparatu do kanału

i I do puszczania wód zgęszczonych na maszynę papierniczą.

Pierwsze próby robione były z aparatem systemu Antoine'a, ustawionym przy maszynie papierniczej, szerokiej 2,1 m, produkującej średnie gatunki papierów celulozowych w ilości od 180 do 250 cnt. na dobę. Pojemność aparatu wynosiła 69 metr. sześć. Wody odciekowe w ilości przeszło 2000 litrów na minutę były skierowane wszystkie z pod całej części mokrej maszyny papierniczej. Nie chcąc przeciążać cyframi niniejszego artykułu, podam tylko przeciętne rezultaty z całej masy analiz wód odciekowych, zaznaczając, że w czasie prób robione były papiery kancelaryjne od 55 do 120 gr. wagi m², koncepty, brystole i rysunkowe do 180 gr. wagi. Przeciętna zawartość zawiesin mechanicznych w wodach odciekowych tej maszyny była następująca:

Woda z pod maszyny papierniczej podawana na aparat—zawierała zawiesin na litr od 2,688 gr. do 3,520 gram. Woda zaś odwłókniona, wychodząca górą z aparatu zawierała zawiesin od 0.007 do 0,022 gr. na litr.

Na zasadzie kilkuset oznaczeń laboratoryjnych stwierdziłem, że praca aparatu zgęszczającego systemu Antoine'a wyraża się 99% wyłapanych zawiesin, t. j. przy aparacie Antoine'a strata na maszynie papierniczej na materjałach wynosiła zaledwie 1%.

Dalszą oszczędność przy zastosowaniu tego aparatu stanowi zmniejszenie się stosunkowe ałunu i żywicy—albowiem wody z pod maszyny zawierały przeciętnie około 80 gr. ałunu ($Al_2SO_4+18H_2O$) na metr sześcienny i 0,01 grama żywicy w litrze.

Jeszcze jedna korzyść z zastosowania tego aparatu—zmniejszone do możliwych granic zanieczyszczanie rzek i kanałów, do których odcieki wpadają. Przy zastosowaniu tego aparatu, przy wykorzystywaniu wszystkich wód obrotowych wahanie wagi papieru było sprowadzone do minimum, utrzymanie koloru łatwiejsze i zaklejenie lepsze. Dodam jeszcze, że aparat ten amortyzuje się w ciągu 2—3 miesięcy.

Zreasumowawszy powyższe, nie będę chyba w błędzie, twierdząc, że papiernictwo przez zastosowanie tego aparatu zrobiło nowy znaczny krok naprzód.

Dr. W. Szabrański.

Barwniki siarkowe i ich zastosowanie.[1]

Ze wszelkich związków organicznych, poddając je dosyć intensywnemu siarkowaniu, otrzymać możemy barwniki, ciągnące na niezaprawioną bawełnę; większość jednakże barwników tych o odcieniach zielonkawych lub brunatnawych, nie posiada najmniejszego znaczenia pod względem technicznym. Barwniki siarkowe cenne dla techniki otrzymuje się przez siarkowanie tylko bardzo nieznacznej ilości związków; jak poucza nas 520 patentów, pobranych w tej dziedzinie, związki, należące tylko do kilku grup, odgrywają pewną rolę, jako materjały surowe do wyrobu barwników siarkowych.

Najważniejszymi materjałami surowymi do wyrobu cennych barwników siarkowych są pochodne p. amino, p. nitro, p. nitrozofenolu, lub aminonaftolu, powstałe przez zamianę jednego lub kilku atomów wodoru pierścienia benzolowego przez grupy NO_2, NH_2, OH, CH_3, Cl, SO_3H, $COOH$, lub przez zamianę atomu wodoru grupy aminowej grupą fenylową, przez co zbliżamy się do szeregów, też posiadających znaczenie, jako materjały surowe do wyrobu cennych barwników siarkowych, a mianowicie—do szeregu dwufenyloaminu, indofenolu lub fenazyny. Te związki i ich pochodne (nie wyłączając pochodnych acetylowych, oksalylowych, mocznikowych, tiomocznikowych, azowych itp.) służą, jako materjały surowe do wyrobu barwników siarkowych. Kwasy naftalinosulfonowe, pochodne dwufenylu, dwufenylometanu, antracenu i fenantrenu, z których też otrzymano szereg barwników siarkowych, nie odgrywają w dziedzinie tej roli poważniejszej, jest ich bowiem i nie wiele, i, co ważniejsza, barwniki z materjałów tych otrzymane, nie posiadają wartości znaczniejszej.

Fakt powstawania cennych barwników siarkowych tylko z nieznacznej grupy związków staje się zrozumiałym, gdy weźmiemy pod uwagę przypuszczalną budowę barwników tych, które poczytują za pochodne tiazyny lub tiazolu; ciała, które w temperaturze nie wysokiej nie są w stanie tworzyć tiazyny lub tiazolu, naprzykład ftaleiny, nie mogą też tworzyć bez przekraczania pewnej temperatury cennych barwników siarkowych. Gdy wszakże stopimy z siarką naprzykład fluoresceinę, lub związki podobne do czerni anilinowej, a nawet naturalne substancje, zawierające celulozę, i stop nagrzejemy do 250—300° lub wyżej jeszcze, wówczas otrzymamy barwniki bezpośrednie,—często nawet trwałe bardzo, które wszakże z powodu brzydkiego swego odcienia, nie posiadają większego znaczenia w technice. Takie barwniki powstają w niewiadomy sposób w temperaturze wyższej, która sprzyja daleko idącym przekształceniom i połączeniom cząsteczek w związek bardziej złożony, o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Przeważną część znanych dotychczas barwników siarkowych otrzymuje się dziś jeszcze przez nagrzewanie substancji organicznej z siarką lub z siarką i alkaljami, jak to czyniono za czasów Croissant-Bretonnières i Vidala. I dziś jeszcze, jak za czasów Vidala w celu otrzymania barwnika siarkowego robimy „stop", choć pojęcie słowa „stapiać" w tym przypadku rozszerzyliśmy znacznie, określając nim wszelką reakcję, prowadzącą do przekształcenia związku organicznego na barwnik siarkowy, nawet reakcję, polegającą na gotowaniu danego związku w rozpuszczalnikach, wyżej lub niżej wrzących. Różnica wszakże między dawniej stosowaną metodą otrzymywania barwników siarkowych, a między metodą, jaką technicy i badacze posiłkują się dziś, zachodzi dość znaczna. Podczas gdy dawniej nagrzewano bez planu żadnego dowolne ilości substancji z siarczkiem sodowym lub z ługiem i siarką, dziś przestrzegamy ścisłego stosunku części składowych stopu, temperatury, a przedewszystkiem jakości siarczku, użytego do stopu.

Na ostatnią okoliczność dawniej nie zwracano uwagi zupełnie, i stosowano siarczki najrozmaitsze, począwszy od Na_2S_2, skończywszy na Na_2S_6. Wskutek tego otrzymywano związki bądź hygroskopijne, łatwo rozkładające się na masę lepką, bądź zawierające znaczne ilości mechanicznie zmieszanej z danym barwnikiem siarki, która w wielu przypadkach czyniła barwnik nie zdatnym do użytku. Dziś natomiast wiemy o tem, że ciało organiczne, stopione z 2—3 częściami Na_2S_4 dać nam może znakomity barwnik czarny, podczas gdy to

[1]) Podług monografji dr. O. Langego p. t. „Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung u. Verwendung" wyd. Spamera, Lipsk, 1912 r., oraz artykułów tegoż autora w Chem. Ztg. 1912, 683 i Ztsch. ges. Textilind, 1912, 454.

samo ciało, stopione z tą samą ilością Na_2S_2, dać nam może tylko nieznaczne ilości substancji, ledwo będącej barwnikiem; wiemy o tem, że w większości przypadków najodpowiedniejszym wielosiarczkiem do otrzymywania barwników siarkowych jest siarczek Na_2S_4; rzadko bardzo używa się siarczek Na_2S_3. W ostatnich czasach zauważono, że wielosiarczek o wzorze Na_2S_8, a więc mieszanina Na_2S_5 i siarki, również nie nadaje się do wyrobu barwników siarkowych, albowiem wraz z wzrostem ilości siarki w znanych dotychczas przypadkach zmniejsza się rozpuszczalność otrzymanego barwnika w siarczku sodowym, zwiększa się natomiast rozpuszczalność jego w alkalicznym roztworze hydrosiarczynu; wielosiarczki więc, zawierające nadmiar siarki nadają się do preparowania barwników kadziowych.

Alkalja, używane do stopu siarkowego, a więc NaOH, a w pierwszej linji Na_2S, służą głównie, jako rozpuszczalniki siarki i substancji stopionej; oprócz tego siarczek sodu działa redukująco, co szczególniej uwydatnia się podczas stopów związków nitrowych. Bezpośrednie siarkowanie, drogą zwykłego nagrzewania z siarką związków, zawierających grupy nitrowe, możliwem jest tylko wówczas pod względem technicznym, gdy równocześnie stapiane są zasady, naprzykład dwuaminy, lub, gdy stopowi podlegają związki nitrowe, zawierające w łańcuchu bocznym grupy zasadowe, które łagodzą przebieg reakcji. Na związki nitrowe w rodzaju α-nitronaftaliny lub chloronitrobenzolu działa siarka w temperaturze wyższej tak gwałtownie, że wywołuje eksplozję. Natomiast zupełnie niewinnie zachodzi redukcja grup nitrowych w stopie wielosiarczków, o ile stopniowo, ostrożnie dodawać będziemy substancję do danego stopu. I nie tylko obawa eksplozji każe nam, stapiając związki nitrowe, dodawać do stopu substancję ostrożnie; zbyt szybkie dodawanie substancji, a z tem związana zbyt szybka redukcja grup nitrowych, doprowadza często do odczepienia utworzonych wskutek redukcji, grup aminowych, lub prowadzi do daleko idących kondensacji. Gdy naprzykład p.-oksy-o'-p'-dwunitrodwufenyloaminę, zachowując pewne ostrożności, dodawać będziemy do ciepłego roztworu wielosiarczków, wówczas otrzymamy znaczna ilość dwuaminooksydwufenyloaminy, która od dalszego stapiania w rezultacie daje czerń immedialową. Gdy natomiast ten związek dwunitrowy dodamy szybko i to w temperaturze wyższej, wówczas wydzielać się poczną strumienie amoniaku, i powstaje barwnik słaby, niepozorny, niepodobny zupełnie do czerni immedialowej. Sposób więc dodawania związków nitrowych do roztworu wielosiarczków lub do stężonego roztworu siarczku sodowego, do którego następnie dodaje się siarkę,—posiada niezmierny wpływ na odcień powstającego tą drogą barwnika siarkowego.

Również niezmiernie doniosły wpływ na dobroć barwnika siarkowego wywiera zachowanie właściwej temperatury stopu i odpowiedniego trwania stopu. Stapiając przez czas dłuższy, zachować możemy temperaturę niższą, podczas gdy stopy, dokonywane w temperaturze wyższej trwać winny krótko. Na ogół zachowanie temperatury wyższej prowadzi do odcieni ciemniejszych, a często i zarazem trwalszych, podczas gdy stopy, dokonane w temperaturze niższej prowadzą do barwników o odcieniach czystszych, klarowniejszych, lecz i mniej trwałych.

Nie bez wpływu na odcień otrzymanego barwnika siarkowego pozostaje i stopień wilgoci stopu, ilość obrotów mieszadła, a więc wielkość powierzchni, wystawionej na utleniające działanie powietrza, itp.

Wraz z subtelnością odcienia, wzrasta w technice trudność zachowania wszelkich warunków, prowadzących do otrzymania jednego i tego samego produktu z kilku kolejnych stopów; większość bowiem barwników siarkowych, znajdujących się na rynku handlowym, są produktami przejściowymi, zmieniającymi się pod wpływem dalszego siarkowania; żaden barwnik siarkowy nie jest produktem końcowym reakcji, jak naprz. jakikolwiek barwnik azowy lub trójfenylometanowy.

Barwniki siarkowe czarne otrzymuje się przeważnie z p.-aminofenolu, z 1, 2, 4-dwunitrofenolu, z nitrowych pochodnych dwufenyloaminy, ewentualnie ze związków, które z substancji tych wyprowadzić się dadzą; tak samo otrzymać można barwniki czarne z analogicznych związku szeregu naftalinowego; często też barwniki surowe są produktem końcowym dalszego siarkowania barwników siarkowych niebieskich.

Barwniki niebieskie i zielone tworzą się przeważnie z pochodnych dwufenyloaminowych o typie leukoindofenolów, przez siarkowanie ich w stosunkowo nizkiej temperaturze. Żółte, pomarańczowe i brunatne barwniki siarkowe, oraz barwniki o odcieniu Khaki tworzą się z substancji o typie m. toluylenodwuaminu, przeważnie drogą stapiania z siarką bez alkaljów. Barwniki zaś czerwone i fioletowe otrzymuje się z pochodnych fenazyny, naprz. z prostszych safraninów za pomocą stopu z wielosiarczkiem; prawdopodobnie pierścień azynowy pozostaje podczas stopu nienaruszony i nadaje danym barwnikom odcień czerwony. Inne odcienie, szczególniej odcienie zielonkawe, czarnawe, brunatnawe, oliwkowe, z małymi wyjątkami powstają z produktów przemiany prostych materjałów wyjściowych do wyrobu barwników siarkowych, lub z tychże materjałów, lecz w temperaturze wysokiej. Ciała te pod wpływem siarczku potasowca lub pod wpływem mocno ogrzanej siarki, redukują się i rozczepiają, produkty rozczepienia podczas stopu w niewiadomy sposób ponownie się kondensują i siarkują, i wreszcie otrzymujemy odcienie mieszane, zielonkawe, brunatnawe itp.

Najważniejszą czynnością podczas fabrykacji barwników siarkowych jest naturalnie sam stop, t. j. siarkowanie substancji wyjściowej. Takich stopów, a raczej sposobów stapiania w użyciu jest kilka.

Jednym z nich jest t. zw. stop wielosiarczkowy w naczyniu otwartem. Stop taki wykonujemy naprzykład w następujący sposób:

W celu otrzymania barwnika czarnego umieszczamy stopniowo 100 kg. produktu kondensacji ilości cząsteczkowych chlorodwunitrobenzolu i p. aminofenolu (pat. ang. 12763) do rozpuszczonego w temp. 115—120° w kotle parowym, nagrzewanym parą, wielosiarczku, złożonego z 500kg. siarczku sodowego i 200 kg. siarki. Kwas dwunitrooksydwufenylaminokarbonowy (najlepiej wkładać go do kotła w stanie wilgotnym) podczas wkładania do kotła podlega redukcji, reakcja przebiega przytem gwałtownie, i wreszcie otrzymujemy równomierną, pieniącą się masę, którą zagęszczamy w kotle tak dalece, aby można ją było ułożyć na płytach blaszanych. Podczas stopu wydziela się ciągle siarkowodór; gdy wreszcie wydzielanie się siarkowodoru ustanie, masę stopioną umieszczamy na blachach i wkładamy je do suszarki, nagrzanej na 140—150°; w suszarce tej stop pozostawiamy w spokoju przez 6—8 godzin, wskutek czego zastyga ona całkowicie; można więc ją następnie potłuc i zemleć. Im większy był przy stopie nadmiar siarczku sodowego, tem dłużej trzeba masę stopioną suszyć, i tem łatwiej przyciąga ona następnie wodę i rozpływa się. Jeżeli więc tego rodzaju tanie barwniki wprowadzane być mają na rynek handlowy bez dalszego oczyszczania gotowego produktu, to należy ba-

czyć, aby ilość nadmiaru alkaljów podczas stopu była możliwie ograniczoną.

Przed dodawaniem substancji do stopu należy się przedewszystkiem przekonać, czy siarka jest całkowicie rozpuszczoną, gdyż później roztwór tworzy się bardzo trudno, lub nie tworzy się zupełnie, i mechaniczna domieszka siarki podczas suszenia doprowadzić może do niepożądanych reakcji ubocznych. Stapiając związki nitrowe, jak to wspominaliśmy już, należy mieć na uwadze, aby każda porcja dodawanej substancji natychmiastowo się zredukowała, gdyż redukcja ta następuje w temperaturze wyższej gwałtownie, gdy więc pozostanie pewna ilość nie zredukowanej substancji, może podczas nagrzewania nastąpić eksplozja. Stop wyjmować możemy z kotła dopiero wówczas, gdy całkowita ilość materjału wyjściowego już zniknie, o czem każdorazowo przekonać się należy. Nie zmieniony materjał wyjściowy reagować może podczas suszenia w dalszym ciągu, i powstałe w ten sposób produkty uboczne mogą znacznie wpłynąć na odcień otrzymanego barwnika i zaciemnić go.

Pomimo wielu ostrożności, które, podczas stopu wielosiarczkowego w naczyniu otwartem, zachować należy, metoda ta prowadzi do otrzymania produktów najzupełniej równomiernych, o ile rozchodzi się o barwnik, otrzymywany metodą tą masowo, wskutek czego błędy, wynikające z nierównomiernego wprowadzania substancji, z miejscowego przegrzania stopu, z różnorodnego suszenia masy stopionej itp., mogą być doprowadzone do minimum przez rutynę i wskutek możności zmieszania z sobą różnorodnych porcji barwnika.

Chęć otrzymywania produktów równomiernych, wykluczyła wszakże metodę stopu wielosiarczkowego w otwartem naczyniu w przypadkach odcieni subtelnych; w celu otrzymywania barwników o takich odcieniach posługiwać się poczęto metodą inną, umożliwiającą łagodniejsze i równomierniejsze działanie substancjami alkalicznemi i siarkowemi na produkt wyjściowy. W tych przypadkach posługiwać się należy „stopem pod chłodnicą zwrotną“, pod ciśnieniem zwykłem, lub zwiększonem, z zastosowaniem wody lub innych płynów w charakterze rozpuszczalnika.

Stop pod chłodnicą zwrotną dokonuje się w tych samych przyrządach, jak i stop wielosiarczkowy w otwartem naczyniu; należy pokrywą zamknąć kociołek nieszczelnie, i cienkim strumieniem dodawać tę ilość wody do stopu, jaka podczas stopu się ulatnia pod postacią pary. Ta metoda siarkowania jest dogodniejszą ze względu na operowanie w środowisku płynnem, nie gęstem, w temperaturze równomiernej, którą z łatwością ustalić możemy. Metoda ta oszczędza nam przytem cały szereg manipulacji, gdyż możemy w tymże kotle barwnik rozpuścić w wodzie, zawierającej siarczek sodowy, nie wyjmując zupełnie barwnika z kotła, i z przefiltrowanego roztworu barwnik w kadzi strącić.

Metodę stopu pod chłodnicą zwrotną stosować możemy tylko w przypadkach siarkowania produktów wyjściowych, które w temperaturze wrzącej wody lub we wrzącym roztworze alkoholowym dają się zamienić na barwniki siarkowe, a więc tylko w przypadkach fabrykacji barwników siarkowych, które w tych warunkach tworzą się dosyć szybko, w przeciwnym bowiem razie fabrykacja barwników tych byłaby zbyt kosztowną. Z tego też powodu tanie barwniki czarne i brunatne, których nb. tylko część nieznaczną możnaby otrzymywać za pomocą metody stopu pod chłodnicą zwrotną, metodę tę wykluczają zupełnie. Metodę tę wszakże z powodzeniem stosować można do fabrykacji niebieskich barwników siarkowych, otrzymywanych z indofenolów i ich pochodnych leuko. W nielicznych przypadkach w charakterze rozpuszczalnika zastąpić można wodę alkoholem, a to z powodu nizkiego punktu wrzenia alkoholu i konieczności wskutek tego trwania stopu przez 48—96 godzin; w dodatku stop alkoholowy jest kosztowniejszy, trudno regenerować go całkowicie bez strat; łatwo się on zapala, wskutek czego stapiać można tylko w niektórych budynkach fabrycznych; wreszcie nizka temperatura tworzenia się barwnika nie daje barwników trwałych. Niewielka ilość otrzymanych metodą tą barwników, często nawet krystalicznych, posiada odcień zadziwiająco klarowny, co złożyć należy na karb dobroci metody tej, wykluczającej siarkowanie uboczne. Wyżej wrzące rozpuszczalniki organiczne, jak naprz. alkohol amylowy, anilina, naftalina itp., nie przyjęły się w fabrykacji barwników siarkowych; są one zbyt drogie, trudno je usunąć ze stopu i zmuszają one do manipulowania w środowisku bezwodnem, co często jest bardzo niedogodnem.

Probowano skracać czas trwania stopu pod chłodnicą zwrotną, manipulując w zamkniętem naczyniu pod ciśnieniem. W tym celu umieszczano substancję i alkoholowy lub wodny roztwór wielosiarczku w autoklawie z mieszadłem, i nagrzewano, zależnie od okoliczności, 3—10 godzin w temperaturze 120—130°. Manipulując wodnymi roztworami, możemy natychmiastowo po usunięciu siarkowodoru, barwnik suszyć i wprowadzić na rynek handlowy, nie filtrując roztworu uprzednio, otrzymujemy bowiem w tym przypadku produkt tak czysty, że dalsze jego oczyszczanie staje się zbytecznem. Ponieważ siarkujące substancje całkowicie zostają zużytkowane, możemy ściśle odmierzyć części składowe danego barwnika, i otrzymany w ten sposób produkt, pozbawiony jest mechanicznej domieszki siarki, siarczków lub produktów rozkładu tychże; wydzielanie się siarkowodoru przytem jest w tych warunkach ograniczone do minimum.

Stosując alkohol w charakterze rozpuszczalnika, używamy bądź suchego wielosiarczku, otrzymanego przez stapianie określonych ilości siarczku sodowego z siarką, bądź, o ile nie wpływa ujemnie na stop większa ilość wody w stopie, rozpuszczamy krystaliczny siarczek sodowy i siarkę w spirytusie na kąpieli wodnej i filtrujemy w ten sposób otrzymany roztwór czterosiarczku bezpośrednio do autoklawu. Tą drogą otrzymujemy jeszcze czystsze barwniki, niż stosując w charakterze rozpuszczalnika wodę; po części otrzymujemy w ten sposób barwniki krystaliczne, a manipulacja cala trwa o wiele krócej, niż przy stosowaniu chłodnicy zwrotnej.

Tym stronom dodatnim stopu w roztworze alkoholowym pod ciśnieniem, przeciwstawić można różne strony ujemne. Podług tej metody zamienić można na barwniki siarkowe tylko takie produkty, które, jak naprz. indofenole, dają połączenia leuko. Barwniki w ten sposób otrzymane na ogół są mniej trwałe, niż barwniki, otrzymane z tych samych materjałów wyjściowych, lecz drogą stopu w naczyniu otwartem.

Prawdopodobnie stapiane ciała organiczne, ew. barwniki z nich powstałe podlegają częściowemu etylowaniu, i w ten sposób osiągamy barwniki czystsze, często o odcieniu bardziej czerwonem, lecz znacznie mniej trwałe. Często zdarza się po przefiltrowaniu zawartości autoklawu, że barwnik po oddzieleniu od przesączu alkoholowego utlenia się na powietrzu i rozgrzewa się sam przez się nieraz o 30° i więcej. Utlenienie to można zapoczątkować lub przyspieszyć, przemywając barwnik wodą utlenioną lub innymi płynami, wydzielającymi tlen; drogą utlenienia osiągamy odcienie lepsze,

Pomimo, jak widzieliśmy, wiele dodatnich cech, jakie posiada stop, dokonywany pod ciśnieniem, nie jest on stosowany zbyt często, korzyść bowiem, osiągnięta tą drogą sprowadza się wyłącznie do ulepszeń własności fizycznych danego barwnika; jeżeli za pomocą tej metody nie osiągamy równocześnie i dogodniejszych cech barwiących, to korzystniej jest stosować metodę stopu w otwartem naczyniu. Wówczas unikamy bowiem długotrwałej manipulacji, polegającej na śrubowaniu, studzeniu i opróżnianiu autoklawów, możemy na raz przygotować większy zaczyn w kotle, niż to jest możliwe w mniejszych zazwyczaj autoklawach, a wreszcie manipulacja w autoklawach nie jest pozbawioną pewnego niebezpieczeństwa, szczególniej o ile wydziela się podczas reakcji siarkowodór, jak to faktycznie ma miejsce w danym przypadku.

Stop, dokonywany z samą siarką, osiągnął większe znaczenie dopiero wówczas, gdy przekonano się, że niektóre zasady, szczególniej 1, 2, 4-m-toluylenodwuamin, jego pochodne i ciała w podobny sposób skonstruowane, stopione z samą siarką dają barwniki siarkowe, różniące się pod każdym względem od tych barwników, jakie powstają z tych samych materjałów surowych drogą stopu alkalicznego. Gdy naprzykład do roztworu wielosiarczku dodamy m-toluylenodwuaminu, to związek ten pierwotnie się nie rozpuszcza; nagrzany dopiero ponad 200° daje on nam barwnik, niemal zupełnie niezdatny do użytku wskutek zanieczyszczeń nie siarkowanym, lecz zmienionym produktem wyjściowym. Fakt ten jest zrozumiałym, gdy weźmiemy pod uwagę wrażliwość wzmiankowanych powyżej zasad na działania alkaljów.

Gdy wszakże stopimy samą siarkę, i w temperaturze 116—120° dodamy do stopu tego m-toluylenodwuaminu, wówczas natychmiastowo gwałtownie wydziela się siarkowodór, mocno pieniąca się, płynna masa barwi się na żółto, staje się wreszcie gęstą i ciemną, i po 2 godzinnem nagrzewaniu do 190° tworzy się, po ostudzeniu żółtawo-brunatna substancja, podobna do lawy, łatwo dająca się sproszkować; masa ta drogą energicznego rozpuszczania przy pomocy płynów alkalicznych w średniej temperaturze, przekształca się w barwnik siarkowy, t. zw. żółty immedialowy, który włókno barwi na kolor czysty żółty. Gdy zaś stop ten nie będziemy nagrzewali w ciągu 2 godzin do 190°, lecz przez czas dłuższy nagrzewać go będziemy w temperaturze wyższej, naprz. 210°, to początkowo otrzymamy związek siarkowy o barwie żelaza, dający się proszkować nawet na gorąco, który po traktowaniu mocnemi alkaljami przechodzi w jaskrawo-brunatny barwnik siarkowy, t. zw. oranż immedialowy.

Ten stop tiazolowy zawsze prowadzi najprzód do związków siarkowych, żółtych w temperaturze niższej, brunatnych w temperaturze wyższej, a więc otrzymanych wobec intensywniejszego siarkowania; w ten sposób otrzymane, żółte lub brunatne związki siarkowe, traktowane alkaljami dają nam tej samej barwy barwniki siarkowe.

W technice wykonujemy stop powyższy bądź w kotłach, umieszczonych na kąpieli olejowej, nagrzewanej bezpośrednio na ogniu; bądź też, i ten sposób jest dogodniejszym, skrupulatnie zmieloną mieszaninę zasady i siarki rozprzestrzeniamy cienką warstwą na blachach, o wysokim brzegu, umieszczamy blachy te w piecu i nagrzewamy pierwotnie słabo, następnie, gdy większa część siarkowodoru się już ulotni,—silniej, póki nie otrzymamy pożądanego odcienia barwnika. Oprócz zasad, wrażliwych na alkalja, za materjał surowy do fabrykacji barwników siarkowych drogą stopu z siarką, służyć mogą z mniejszem lub większem powodzeniem związki nitrowe, naprz. nitrodwuacetofenylenodwuaminy; jak wspomnieliśmy wszakże, w tym przypadku obecność łańcuchów bocznych o charakterze zasadowym, lub obecność zasad, niezbędnych do złagodzenia przebiegu reakcji,—jest warunkiem koniecznym.

W praktyce znajdują zastosowanie tylko te metody stopów, które opisywaliśmy powyżej. Z innych metod żadna nie może się poszczycić ogólniejszem zastosowaniem. Wspomnimy o metodach tych w krótkości.

Tiosiarczan sodowy wydziela siarkę w kwaśnym roztworze, w myśl równania: $Na_2S.SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$. W wyższej temperaturze rozpada się tiosiarczan sodowy na $Na_2S_5 + Na_2SO_4$, przyczem wydziela się siarka; wskutek szybkiego zaś nagrzewania wilgotnego tiosiarczanu sodowego, tenże rozkłada się na siarczyn, siarczan i siarkę. Tylko pierwsza z przytoczonych tu reakcji przez czas jakiś znalazła zastosowanie w technice, przy otrzymywaniu czerni Claytona z nitrozofenolu; dwie pozostałe reakcje prowadzą do barwników bezwartościowych. Chlorek siarkowy, S_2Cl_2 stosowano pierwotnie do wyrobu czarnego barwnika z p. aminofenolu; przetwór ten wydziela siarkę, a często prócz tego chloruje jeszcze, jak to ma miejsce naprz. przy otrzymywaniu barwników fioletowych z fluoresceiny, barwiących bawełnę bezpośrednio i na zaprawę (pat. niem. 220628). Dziś metodę tę zarzucono niemal całkowicie.

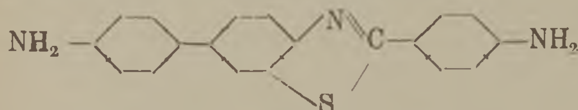
Również mało jest w użyciu metoda, polegająca na reagowaniu solami kwasu trójtio- i ortotiowęglowego. Metodę tę stosowano naprz. przy otrzymywaniu zielonych barwników siarkowych z fioletu metylowego (pat. niem. 138255). Donioślejsze znaczenie pod względem praktycznym posiadała metoda stopu substancji organicznych, szczególniej dwunitronaftalin z monosiarczkiem sodowym; metoda ta doprowadziła do słynnej „czerni trwałej“ (Echtschwarz) badeńskiej fabryki sody i aniliny (pat. niem. 84989). Bardzo jest prawdopodobne, że różnorodne te barwniki, tworzące się pod wpływem siarczku sodowego w nizkiej temperaturze, nie zawierają wcale siarki; natomiast barwniki, otrzymane w temperaturze wyższej (300° i więcej) zawierają ją niewątpliwie; tworzy się tu najprzód pięciosiarczek, który następnie siarkuje. Barwniki, tą drogą otrzymane, nie osiągnęły wszakże znaczenia praktycznego.

Znacznie zwiększyła się ilość cennych technicznie barwników siarkowych, gdy wynaleziono metodę, polegającą na dodawaniu rozmaitych ingredyencji do stopu siarkowego. Domieszki te korzystnie wpływają na odcień barwników siarkowych, lub na ich trwałość.

Zauważono mianowicie, że znaczna ilość substancji, traktowana wielosiarczkiem lub siarką, nie daje barwników cennych, gdy wszakże substancje te stapiano z czynnikiem siarkującym w stosunku cząsteczkowym, lub w stosunku ilościowym, określonym empirycznie, wówczas otrzymywano barwniki o cennych własnościach. Naprzykład ciała dwunitrowe, pozbawione grup wodorotlenowych, lub sama przez się gliceryna, nie dają od stopu siarkowego cennych barwników. Gdy wszakże substancje te zmieszamy z sobą (t. j. ciało dwunitrowe i glicerynę), i mieszaninę tę nagrzewać będziemy z wielosiarczkiem, wówczas otrzymamy cenne barwniki o odcieniach brunatnych. Fakty tu przytoczone upoważniają do przypuszczenia, że pod wpływem ciała alkalicznego lub siarkującego najprzód tworzą się kondensacje lub sole, i że te nowe materjały surowe dają dopiero przez siarkowanie barwniki siarkowe, cenniejsze, niż produkty usiarczenia poszczególnych części składowych nowego materjału surowego. Domieszki indyferen-

tne, jak naprz. gliceryna, fenol, naftol i t. p., w temperaturze nizkiej wywierają wpływ na konsystencję stopu wielosiarczkowego; chronią one przed szybkiem wyparowaniem wody, a więc i przed zbyt szybkiem wysuszeniem stopu. Ważnemi domieszkami do stopu są przedewszystkiem: benzydyna dla stopów siarkowych, i sole metalów, szczególniej sole miedzi, lub miedź metaliczna,— dla stopów wielosiarczkowych.

Benzydynę dodaje się tylko do stopów z samą siarką, za pomocą których otrzymuje się żółte lub brunatne barwniki siarkowe szeregu tiazolowego. Żaden z barwników, otrzymanych stopem wielosiarczkowym, nie ulega zmianie wskutek domieszki benzydyny. Fakt ten zrozumiałym się staje, gdy weźmiemy pod uwagę, że benzydyna kondensuje się z zasadami pod wpływem siarki na pochodne tiazolowe, o budowie nap. następującej (p, toluidyna i benzydyna, pat, niem, 78162):



Wpływ benzydyny, dodawanej w ilościach do 100% materjału wyjściowego, jest w wielu przypadkach zadziwiający: podczas gdy stopione z siarką ciała w rodzaju nitrodwuaceto-o-fenyleno lub m-toluylenodwuaminu nie dają produktów, posiadających wartość techniczną, te same ciała stopione wobec benzydyny dają łatwo rozpuszczalne barwniki siarkowe, barwiące wybitnie na żółto. Domieszka ta wogóle wywołuje odcienie żółte; sprzyja ona w wyższym stopniu „wyjaśnianiu się“ barwy, niż niektóre kwasy organiczne (kwas ftalowy, szczawiowy, winowy), które również znajdują zastosowanie, jako domieszki do stopów siarkowych. Tworzenie się produktów kondensacji i w tym przypadku jest dowiedzionem.

Domieszki metalów stosowane być mogą w przeciwstawieniu do benzydyny tylko w stopach wielosiarczkowych. Wchodzą tu w grę żelazo, mangan, cynk, chrom, a przedewszystkiem miedź pod postacią bronzu, opiłek, tlenku, a szczególniej pod postacią siarczanu. Sposób działania domieszek metalowych nie jest znany; wiadomo tylko, że w popiele barwnika zawsze metal dany wykryć można; prawdopodobnie najprzód utworzony siarczek metalowy daje połączenie, o charakterze soli, z organicznym materjałem wyjściowym.

Domieszka miedzi zmienia niektóre odcienie czarnawe i niebieskawe na odcienie zielone; z p.-aminofenolu naprz. powstaje w stopie zwykłym wielosiarczkowym czerń Vidala, natomiast w stopie, zawierającym domieszkę miedzi,—powstaje barwnik zielony, t. zw. verde italiano, nie używany dziś zupełnie. Wogóle barwniki te, którym za pomocą domieszki miedzi do stopu, nadano odcienia zielonego, nie odgrywały nigdy donioślejszej roli w farbiarstwie; tylko niektóre barwniki zielone, otrzymane w ten sposób z pochodnych dwufenylaminu i indofenolu zaskarbiły sobie uznanie trwalsze (pat. niem. 162156, 178823 i in.).

Domieszka miedzi w stopach wielosiarczkowych azynów odgrywa rolę nieco inną, i o wiele donioślejszą. Podczas gdy azyny stopione w zwykły sposób dają odcienie czerwonawe i fioletowe, stopy azynów z domieszką miedzi dają często barwniki czerwone, w rodzaju bordeaux immedialowego, które zdobyły sobie poważną rolę w szeregach barwników bezpośrednich. Miedź zdradza w takich stopach tendencję eliminowania odcieniów niebieskich w tym sensie, że odcienie brunatne lub fioletowo-czerwone przesuwają się ku barwie czerwonej, odcienie czerwone—ku barwie żółtawo-czerwonej, i odcienie niebieskawo-fioletowe przesuwają się ku barwie fioletowo-czerwonej; zmienia się przytem często trwałość barwnika, szczególniej względem wpływu światła. Właściwie twierdzić nawet można, że dopiero domieszka miedzi do stopów zamieniła rozliczne barwniki otrzymane z pochodnych azynów, na cenne barwniki grupy siarkowej.

Stop wielosiarczkowy wykonujemy w kotłach z żelaza lanego, pojemności 1000—2000 litrów, ogrzewanych parą. W pokrywie, przyśrubowanej do kotła znajdują się odpowiednie otwory, przez które kocioł zaopatrzony być może w dobre, mocne mieszadło, w termometr, w chłodnicę zwrotną i rurę do ciśnienia lub pompowania. Kocioł taki zaopatrzony być winien (i to jest sprawą nadzwyczaj ważną) w dobrze działający wentylator (komin), w celu usunięcia wydzielającego się w dużych ilościach siarkowodoru. Stop nagrzewamy parą przegrzaną pod ciśnieniem 3—5 atmosfer, przebiegającą pomiędzy kotłem, a zewnętrzną powłoką kotła; w ten sposób osiąga się temperaturę w wnętrzu kotła 130°, dostateczną do zapoczątkowania wszystkich stopów wielosiarczkowych i nawet dla wielu z nich, do doprowadzenia stopu do końca. Przestrzeń pomiędzy ściankami kotła i zewnętrzną jego powłoką komunikuje się też z rezerwoarem, doprowadzającym wodę, i zaopatrzoną jest w kran, za pomocą którego wodę odprowadzić możemy; cyrkulacją wody posiłkujemy się wówczas, gdy rozchodzi się o zapobieżenie wykipieniu z kotła stopu wskutek nadmiaru utworzonej piany, lub gdy rozchodzi się o zapobieżenie przypaleniu się zbyt wrażliwych stopów. Stopy z samą siarką bez alkaljów wykonujemy w kotłach o podwójnych ściankach; pomiędzy ściankami znajduje się wazelina, lub oleje wysoko wrzące. W kotłach takich stapiać możemy i wielosiarczkowe stopy, wymagające wyższej po nad 130° temperatury.

Do stopów pod ciśnieniem używamy autoklawy. Oprócz tego do fabrykacji barwników siarkowych niezbędne są rezerwoary na roztwory barwników siarkowych, prasy do filtrowania, pompy i wreszcie montejus, w którym przefiltrowane roztwory barwnika zostają strącone za pomocą soli, kwasu lub powietrza.

Suszarki, w których suszymy barwniki (właściwie nie jest to zwykłe suszenie, lecz doprowadzenie reakcji do końca), nagrzewamy bądź parą przegrzaną o wysokiem napięciu, w temperaturze 150°, bądź też posługujemy się dużymi piecami, w których zawartość blach wysycha pod wpływem ciepła promieniejącego z rur żelaznych. Zamknięte te rury żelazne napełnione są wodą i sięgają zagiętym w dół końcem płomienia. W piecach tych osiągamy temperaturę do 300°, służyć one więc mogą do wykończania stopu siarkowego, wymagającego temperatury 200°.

Pastę barwnikową pozbawiamy wody, bądź w zwykłych suszarkach, w 80—100°, bądź w suszarkach próżniowych, o ile wrażliwość odcienia wymaga suszenia w temperaturze, nie przekraczającej 50°.

Zazwyczaj, otrzymane ze stopu barwniki siarkowe, po procesie suszenia, należy poddawać oczyszczaniu. Uniknąć oczyszczania możemy tylko wówczas, gdy rozchodzi się o otrzymanie możliwie tanich barwników, które natychmiastowo do wyfarbowania użyte być mają, i o ile znaczna przymieszka siarki w takich produktach nie wpływa na właściwy proces barwienia.

Na ogół wszakże stop oczyszczać należy. Podczas siarkowania bowiem zachodzą rozmaite reakcje uboczne, i powstają uboczne związki, które również ciągną na niezaprawioną bawełnę i zanieczyszczają odcień czystego barwnika siarkowego; w praktyce znane są naprzykład liczne przypadki, świadczące, że barwiące zanie-

czyszczenia w ilości zaledwie $^1/_2$—1% zmieniają jaskrawy, pełny odcień oranżu siarkowego na niepozorny odcień brunatny. Z tego więc względu, ze względu na dążenie otrzymania barwnika niehygroskopijnego, oraz w celu utworzenia pewnego typu barwnika siarkowego, należy otrzymany stop barwnikowy poddawać oczyszczeniu, za wyjątkiem tych nielicznych przypadków, gdy otrzymuje się barwniki siarkowe, lub barwniki szeregu tiazynowego podobne do barwników siarkowych, które spreparowane zostały bądź na drodze syntetycznej, bądź za pomocą stopu alkoholowego bardzo czystych materjałów wyjściowych; takie barwniki po przefiltrowaniu mogą być zaraz suszone i na rynek wprowadzone.

Oczyszczanie barwników siarkowych polega stale na rozpuszczaniu i osadzaniu barwnika; rozpuszczamy więc stopiony lub zmielony barwnik w wodzie, zawierającej siarczek sodowy, filtrujemy po przez małą prasę w celu oswobodzenia roztworu od mechanicznych domieszek siarki i innych zanieczyszczeń, do dużego montejusa, zaopatrzonego w mieszadło i dobre krany, i w nim strącamy z roztworu barwnik. Strącanie wykonujemy za pomocą rozmaitych środków, zależnie od własności barwnika i jego zanieczyszczeń. Zazwyczaj stosujemy w tym celu sole, naprz. sól kuchenną, dwuwęglan sodowy, salmiak, lub kwasy (kwas siarkowy, solny, kwasy organiczne, nie wyłączając kwasu węglowego); związki te, za wyjątkiem soli kuchennej rozkładają siarczek sodowy, który nadaje wodzie własności rozpuszczania barwnika siarkowego.

Powietrze jest czynnikiem bardzo ważnym dla strącania barwników niebieskich, otrzymanych z indofenolów; przy strącaniu powietrzem temperatura odgrywa jeszcze donioślejszą rolę, niż to ma miejsce podczas strącania solami lub kwasami, albowiem wrażliwy jasny odcień barwnika siarkowego w pewnych warstwach może być całkowicie zniszczonym, gdy roztwór barwnika poddamy utleniającemu działaniu powietrza, naprz. w temperaturze wrzenia.

Czasami czystość barwnika wymaga kilkakrotnego rozpuszczania i strącania.

Strącone barwniki oddzielamy od płynu macierzystego, zawierającego sole nieorganiczne, a zabarwionego często na ciemny, mętny kolor (od barwiących ubocznych produktów siarkowania), za pomocą filtrowania, przemywamy w prasie, i suszymy w suszarce parowej w temperaturze 90°. Wrażliwe barwniki suszymy w próżni, w możliwie nizkiej temperaturze. Stopy alkoholowe, po oddestylowaniu alkoholu, również rozpuszczamy w wodzie i traktujemy w podobny sposób. W celu zamiany barwników siarkowych na produkty łatwo rozpuszczalne, dogodniejsze dla drukarstwa, już Vidal zagęszczał surowe barwniki z siarczynami (czerń Vidala 5); metodę tę później rozszerzono drogą równoczesnego utleniania wodą utlenioną. W podobny sposób możemy barwnikom siarkowym nadać postać, rozpuszczalną w ługach lub w sodzie nawet, za pomocą zagęszczania ich z siarczkiem sodowym lub z glukozą w próżni.

Metody, prowadzące do nadawania barwnikom siarkowym jaskrawszych odcieniów, z powodu drożyzny ich, nie zyskały szerszej aprobaty. Metody te polegają na alkylowaniu, utlenianiu i chlorowaniu barwników siarkowych. Gotowe barwniki alkylować możemy, skłócając ich roztwory naprz. z chlorkiem benzylowym; utlenić je możemy z łatwością za pomocą podchlorynów; również z łatwością chlorować je można, naprz. czysty błękit immedialowy w roztworze kwasu mrówkowego. W wielu przypadkach osiągnięto też skutek pożądany; otrzymywano dzięki tej przeróbce zafarbowania żywsze, jaśniejsze, często nawet trwalsze; na ogół wszakże metod tych nie stosują, są one bowiem zbyt kosztowne, i osiągnięte rezultaty dodatnie bynajmniej nie równoważą tego trudu, którego przeprowadzenie metod tych wymaga.

(dok. nast.). Dr. *St. Weil.*

Przemysł nadboranów, nadsiarczanów i nadwęglanów.

III. Nadsiarczany. (*dok.*)

Substancje, obejmowane powyższą nazwą, należą do ciał, niedostatecznie jeszcze zbadanych. Osobliwie te, które otrzymano drogą czysto chemiczną, przedstawiają zagadkowe kompleksy, całkiem różne od przygotowywanych zapomocą elektrolizy. Z pewnego podobieństwa nadwęglanów do nadsiarczanów usiłujemy skorzystać, by otworzyć sobie drogę do poznania budowy pierwszych.

Tanatar w 1889 r. otrzymał związek, zdaniem jego o wzorze Na_2CO_4; działał on nadtlenkiem wodoru na sodę. W 1903 r. Bauer w patencie niemieckim 145746 opisuje sposób przyrządzania nadwęglanu z nadtlenku sodowego i bezwodnika węglowego stałego lub ciekłego; ostatni winien być w bardzo małym nadmiarze; reakcja ma przebiegać podług równania: $Na_2O_2.8H_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_4 + 8H_2O$. Nadwęglan tworzy się w postaci masy ciastowatej; rozkłada się, wywiązując tlen. Podług patentu niemieckiego 188569 z 1905 r. otrzymać można kwaśny nadwęglan sodu, skoro działać będziemy bezwodnikiem węglanym na dwutlenek sodu w stosunku takim, żeby więcej, niż jedna cząsteczka CO_2 przypadała na 1 cząsteczkę Na_2O_2. Zdaje się, iż z początku tworzy się związek, $2Na_2CO_4 + H_2CO_3$, który następnie, po odszczepieniu się CO_2, przechodzi w $4Na_2CO_4.H_2CO_3$. Ten kwaśny nadwęglan używa się w lecznictwie do dezynfekcji, do wytwarzania nadtlenku wodoru.

Kazanecki, który badał wpływ wody utlenionej i dwutlenku sodu na węglan potasu, otrzymywał dwa związki, zależnie od ilości użytego odczynnika—nadtlenku. Związki wydzielają się z roztworu węglanu potasowego w 25%-wej wodzie utlenionej po dodaniu alkoholu.

Pierwszy związek ma skład: $K_2CO_3 + 2H_2O_2 + 0.5H_2O$

prawdopodobny wzór budowy jego

$$\begin{matrix} KO-O \\ KO-O \end{matrix} \Big\rangle C{=}O + 2{,}5H_2O$$

Ten związek krystalizuje się w pryzmatach, należących do układu rombowego lub jednoskośnego, drugi związek tworzy drobne pryzmaciki rombowe; skład jego $K_2CO_3 + 3H_2O_2$, przypuszczalny wzór budowy:

$$\begin{matrix} K-O-O-O \\ K-O-O \end{matrix} \Big\rangle C{=}O + 3H_2O.$$

Ciała te, jak zaznaczyliśmy wyżej, różnią się od otrzymywanych elektrolitycznych. Właściwiej uważać by je było za węglany z krystalizacyjną wodą utlenioną, albo za węglany różnych nadtlenków.

Wolfenstein i Peltner zbadali cały szereg domniemanych nadwęglanów, które można podciągnąć pod jedną z następujących kategorji; 1) węglanów nadtlenku sodowego, Na_2CO_4; 2) dwuwęglanu nadtlenku, $Na_2C_2O_6$; 3) węglanu trójtlenku sodowego, Na_2CO_5. 4) dwuwęglanu trójtlenku sodowego, $NaHCO_4$.

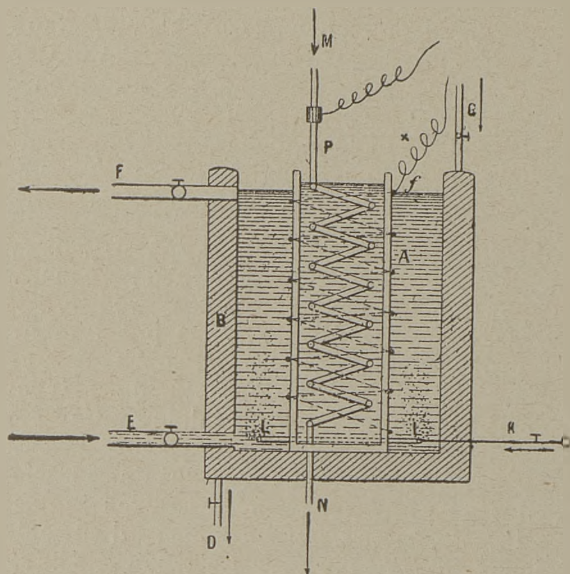
Węglan nadtlenku sodowego, Na_2CO_4, przyrządzamy, wprowadzając do mieszaniny 38 gr. nadtlenku sodowego z 50 gr. lodu, grubo potłuczonego, powolny prąd dwutlenku węgla; dla utrzymania stale nizkiej temperatury nie wyżej 0°, naczynia oziębiamy mieszaniną lodu i soli kuchennej; po pewnym czasie, gdy masa zwilgotnieje, dodajemy porcjami drugie 38 gr. nadtlenku sodu; prąd gazu przerywamy, kiedy 44 gr. jego ulegnie absorbcji.

Dwuwęglan nadlenku sodowego otrzymuje się, nasycając poprzedni nadwęglan gazem dwutlenku węgla, albo wprost wodzian nadtlenku sodowego do stałej wagi. Dwuwęglan trójtlenku sodowego tworzy się przy wprowadzaniu powolnego prądu dwutlenku węgla do wodzianu (O=Na.OH), uwodnionego do 20–30% wody za pomocą lodu; temperaturę należy utrzymywać 0°.

Węglan trójtlenku sodowego otrzymuje się w warunkach, jak poprzedni nadwęglan, ale należy zachować pewne ostrożności, wprowadzać odpowiednią ilość gazu, np. 6,8 na 78,75 g. wodzianu trójtlenku z 5,2 g. wody. Te wszystkie nadwęglany rozkładają się nadzwyczaj łatwo; nie można ich długo przechowywać. Lepiej konserwuje się nadwęglan baru; ten otrzymuje się, jak węglan nadtlenku sodowego; temperatura najodpowiedniejsza reakcji 0°—5°; nadwęglan baru, tak przygotowany, jest zlekka żółtawy, łatwo się rozkłada nawet w zwykłej temperaturze na powietrzu; może służyć do otrzymywania wody utlenionej; razem z nadwęglanem sodowym znajduje zastosowania w hygienie lekarskiej.

Riesenfeld i Reinhold poddawali elektrolizie (0,5 ampera i 220 woltów) roztwór węglanu potasowego w rurce U w temperaturze—30°,—40° w ciągu prawie 6 godzin i otrzymali produkt, zawierający 90% nadwęglanu, podczas gdy produkt handlowy miewa najwyżej 60%; nadwęglanowi elektrolitycznemu nadają wzór KCO_3, a przez analogję do nadsiarczanu $K_2C_2O_6$.

Osad nadwęglanu tworzy się u anody, natomiast u katody wywiązuje się wodór, jako produkt reakcji potasu, wydzielonego przy elektrolizie, na wodę,
$2K_2CO_3 \rightarrow 2CO_3K + 2K$ i $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + 2H$.
Roztwór węglanu musi być stężony, gdyż w roztworach stężonych nadwęglan rozpuszcza się mniej (C. wł.=1.55—1.56); temperatura winna nie przekraczać 0°; prąd, użyty do elektrolizy, o gęstości 30—60 amperów, napięciu 7—8 woltów. Anoda najlepiej żeby była z platyny, gdyż z innego metalu utleniałaby się; katoda może być z niklu, ale platynowa korzystniejsza z uwagi na lepsze przewodnictwo prądu. Drogą elektrolizy najpierw otrzymali nadwęglan Constam i H nsen w 1897 r. Podczas elektrolizy nasyconego roztworu potażu lub sody u anody wydzielał się naprzód węglan, a później niebieskawy proszek nadwęglanu. Otrzymywanie nadwęglanu potasu jest wydajniejsze ze względu na jego względnie mniejszą rozpuszczalność. Przyrząd, używany do elektrolizy, składa się z naczynia porowatego *A*; naczynie to z azbestu prasowanego zawiera roztwór katodowy — bardzo stężony roztwór potażu, oziębiony poniżej 0°; rurka platynową lub ołowiana P, zanurzona w naczyniu, stanowi katodę; zwinięta spiralnie rurka jest oziębiona mieszaniną wody z lodem. Roztwór anodowy wlewa się do naczynia zewnętrznego, otoczonego dwiema ściankami; w przestrzeni *B* między temi ściankami krąży mieszanina oziębiająca z wody i lodu, która dostaje się przez *C*, a odpuszczana bywa przez *D*; *f* tworzy anodę z drutu platynowego, spiralnie otaczającego naczynie porowate *A*. Roztwór w elektrolizatorze podobnie jak przy elektrolizie np. nadboranów musi ciągle krążyć; dla ułatwienia obiegu roztworu wtłaczamy do naczynia z roztworem powietrze o pewnej prędkości przez *K*. *E* na rysunku oznacza dopływ roztworu potażu do elektrolizatora, *M* wejście, a *N* ujście mieszaniny oziębiającej. Roztwór anodowy z nadwęglanem filtruje się; osad suszy się na płytce porowatej w prądzie suchego powietrza; roztwór ka-



todowy doprowadza się do pierwotnego miana. Można roztwór anodowy, zawierający nadwęglan w zawieszeniu, wprost jako taki użyć do bielenia materji. Wspominani Riesenfeld i Reinhold przygotowują nadwęglan potasu, $K_2C_2O_6$, elektrolizując roztwór potażu, oziębiony na—30° — 40° za pomocą mieszaniny alkoholu i kwasu węglowego zestalonego; przy napięciu 200 woltów i gęstości prądu 0,5 ampera otrzymują oni wydajność 90%.

O własnościach nadwęglanów była wyżej mowa; ponieważ nadwęglany bywają często fałszowane przez dodatki nadtlenków lub węglanów z dwutlenkiem wodoru krystalizacyjnym, warto zaznaczyć, że czyste nadwęglany wydzielają z obojętnego roztworu jodku potasowego jod bezpośrednio, gdy wzmiankowane dodatki rozkładają go z wywiązywaniem tlenu; pozwala to odróżnić jedne ciała od innych.

Zastosowanie nadwęglanów podobne do nadboranów, acz w bardziej ograniczonym zakresie.

Oprócz omawianych wyżej związków znane są jeszcze odpowiednie związki rubidu. Jego nadtlenek uwodniony otrzymuje się przez dodatek 30%-wej wody utlenionej do roztworu wodzianu rubidowego w absolutnym alkoholu; przy dostatecznym oziębieniu wytwarzają się białe kryształy, dość stałe poniżej 0°; kryształy te nadzwyczaj higroskopijne, świeżo preparowane rozpuszczają się w wodzie, nie rozkładając się; w temperaturze zwykłej wydzielają tlen. Nadwęglany rubidu, a właściwiej różne węglany nadtlenku przygotować można, rozpuszczając węglan rubidu w 30% wodzie utlenionej, utleniając i dodając następnie alkoholu absolutnego o temp. 0°. W razie nadmiaru H_2O_2 3 czasteczki jej, albo i więcej wchodzą do reakcji. Podług analizy otrzymywane związki mają wzory: $Rb_2CO_4 + 2H_2O_2 + H_2O$; $Rb_2CO_4 + H_2O_2 + 2H_2O$ i $Rb_2CO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$; wszystkie trzy ciała są bardzo hygroskopijne, mało trwałe, rozkładają się nawet w eksykatorze, wywiązując tlen czynny.

Literatura. Dr. P. Herrmann „Perborate" w „Chemische Technologie der Neuzeit." O Dammera tom I; Dr Th. Geuter „Persulfate" (tamże) F J. G. Beltzer „La chimie industrielle moderne" (tom I i II); tenże „Etudes sur l'industrie des persels (Moniteur scientifique — Quesneville, 1911).

Inż. Harabaszewski.

Rdzawienie żelaza.

Dokładny mechanizm powstawania rdzy nie jest dotychczas całkowicie zbadany. Wiadomo tylko z pewnością, że czyste żelazo nie rdzawieje w zetknięciu z czystym tlenem i czystą wodą (Lambert i Thomson, Traus. Journ. Chem. Soc. 1910,97,2426) i że nawet zastąpienie $^1/_5$ tlenu przez CO_2 nie wywołuje rdzy. Jednak żelazo zwykłe zachowuje się zupełnie inaczej, a dyskusja toczy się właśnie o żelazie, które conajwyżej zawiera 0,3% domieszek.

Niedawno opublikowana praca Dunstana i Hilla rzuca nowe światło na interesującą nas sprawę. Badali oni ciała, które w stanie rozpuszczonym przeciwdziałają rdzawieniu i w rezultacie wykryli doniosły stosunek pomiędzy własnościami odwonnemi tych ciał i jednoczesnym ich wpływem na zjawisko bierności żelaza względem kwasu azotowego i roztworu $CuSO_4$. Dowiedli oni, że wytworzyć można sztucznie bierny stan żelaza, pozostawiając metal przez stosunkowo długi okres czasu w roztworach wysoce utlenionych soli, jak kwasu chromowego i nadmanganianu, chloranu, bromianu, jodanu i arsenianu potasu, jakoteż H_2O_2 i NO_3H.

Oprócz powyższych tą samą własnością odznaczają się wodziany sodu, potasu, amonu i baru i węglany sodu i potasu. Żelazo staje się biernem w stosunku do kwasu azotowego (c. g. 1.2) i $CuSO_4$, chociaż bierność wytworzona pod wpływem niektórych z powyżej wymienionych ciał trwa dłość krótko.

Znaleziono jednak we wszystkich wypadkach, iż roztwory ciał, zabezpieczające od rdzawienia, powodują jednocześnie stan bierności i że rozcieńczone kwasy, nawet CO_2, niweczą bierność.

Dunstan i Hill nie proponują żadnej własnej teorji, są jednakże widocznymi przeciwnikami t. zw. elektrolitycznej teorji Walkera, Cederholma i Benta. Ich teorję możnaby nazwać roztworowo-natężeniową (solution tension theory), ale bez oznak działania elektrolitycznego. Doświadczenia ich potwierdzają właściwą teorję elektrolityczną Tildena, ktorą najlepiej niedawno przedstawił Armstrong w Science Progress (1911,22.314).

Dla powstania rdzy żelazo nie może być jednorodnie czyste; jedna część metali winna być elektroujemną w stosunku do drugiej, i woda nie może być czysta, gdyż musi być dobrym przewodnikiem; gdy żelazo lub woda są czyste, żelazo nie może się pokryć rdzą. Czyste żelazo, w wodzie zawierającej CO_2 nie zardzewieje, ani też karbid żelaza w idealnie czystej wodzie, gdyż ani w jednym ani w drugim wypadku nie może powstać prąd elektryczny. Armstrong nie wspomina nic o ochronnym działaniu ługów. Nieczyste żelazo, zanurzone w roztworze $N/_{10}$ wodzianu sodowego, pozostaje przez czas nieograniczony bez rdzy. W warunkach tych, działanie chemiczne odbywać by się winno; domieszki mogłyby się stać elektroujemne w stosunku do czystego metalu a roztwór jest przewodnikiem. W jaki sposób teorja elektrolityczna objaśnia nie wytwarzanie się rdzy w tych warunkach? Możnaby przypuszczać, że ługi niszczą domieszki, Dunstan i Hill zauważyli bowiem, że w roztworze zawierającym mniej niż 0.13% Na_2CO_3 żelazo okrywa się rdzą. Bardziej prawdopodobne wyjaśnienie daje teorja elektrolityczna. Powierzchnia zwykłego żelaza zawiera czysty metal i domieszki w rodzaju siarczku, fosforku lub karbidu żelaza i wolnego węgla. Domieszki te są elektroujemne w stosunku do czystego metalu i odgrywają rolę katody, kiedy metal zanurzony jest w roztwór alkaliczny Następuje przejściowa elektroliza i jedno z dwojga musi się odbyć: domieszki mogą być pokryte przez H, albo też czysty metal pokryje się na powierzchni tlenkiem. W obydwu wypadkach elektroliza zostaje przerwana i metal stanie się biernym. Dunstan i Hill opisują ciekawe doświadczenie, w którym żelazo zanurzają w rozcieńczony roztwór NaCl, zawierający kilka kropel fenolftaleiny. W nieobecności powietrza zmian niema żadnych, ale skoro tylko wprowadza się powietrze, na powierzchni metalu tworzą się w pewnych miejscach różowe plamki, a rdza zjawia się na tych miejscach, gdzie plamek niema. Objaśnia się to w ten sposób, że utlenienie niweczy polaryzację katody i dlatego też prąd jest stały i działanie chemiczne ma miejsce.

Chociaż sprawa tworzenia się rdzy nie została całkowicie wyświetlona, to jednakże materjał dowodowy Dunstana i Hilla ma pierwszorzędne znaczenie.

Niedawno Friend (Journ. Chem. Soc. 1912, 101, 50) ogłosił następujące doświadczenie. Żelazo trzymane przez kilka tygodni w $^6/N$ roztworze wodzianu sodu lub potasu, przemyte następnie i pozostawione jest na kilka godzin w wodzie destylowanej, poczem wykryć można w tej wodzie obecność Na, ew. K. Wyprowadza Friend stąd wniosek, że Fe pochłania rozczyny alkaliczne i że właśnie to powoduje zjawiska bierności żelaza, gdy je się zanurza znów do wody. Doświadczania te wymagają stanowczo jeszcze powtórzenia, z tego chociażby względu, że autor badał tylko na płomieniu obecność Na lub K w wodzie destylowanej. H. B. Baker pozostawiał elektrolityczne żelazo w ciągu miesiąca w roztworach wodzianów Ba i Na (2N i N), i zabezpieczając się od kurzu, nie mógł wykryć obecności tych metali w wodzie destylowanej, w którą na 5 dni zanurzał po przemyciu żelazo. *Rom. Alp.*

Wyładowania elektryczności i działania chemiczne.

Dewar i Jones badali jednosiarczek węgla, który otrzymali w postaci polimerycznej działaniem karbonylu niklu na chlorek tiokarbonylu. Niedawno ogłosili oni nową metodę (Journal of the Chemical Society 1912, 11, 46): siarczek wytwarza się z pary dwusiarczku węgla pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych. Dwusiarczek oczyszczano starannie za pomocą czterech rozmaitych sposobów, przyczem otrzymywano zawsze ten sam rezultat ostateczny. Ciało oczyszczone umieszczano w rurce U, oziębianej przez ciekłe powietrze; na początku jest ono białe, szybko zmienia się jednak w ciało bronzowe; zmianie towarzyszy iskra, a często też eksplozja, rozrywająca naczynie. Przy oziębianiu rurki do—210° osad pozostawał zupełnie biały, ale nawet w tak nizkiej temperaturze zmiana następowała w ciągu 15 minut. Nie wykryto żadnych zaburzeń elektrycznych podczas tej zmiany. Ciało gazowe wytworzone w rurce pod wpływem cichych wyładowań pozostawało gazowem w temp.—120°, znikało zaś po przejściu przez węgiel z orzecha kakao. Bronzowe ciało w analizie dało rezultat odpowiadający dokładnie wzorowi (CS)n; fakt ten przeczy więc twierdzeniu Losanitscha, jakoby ciało to było polimeronem dwusiarczku.

Najbardziej zaciekawiającą jest reakcja chemiczna siarczku ze stężonym kwasem siarkowym. Przybiera on kolejno barwy żółtą i pomarańczowo-czerwoną, poczem opada siarka, a przez cały czas wydziela się energicznie mieszanina gazów: CO, CO_2 i SO_2. Własności tego jednosiarczku są zupełnie te same, jak bronzowego ciała, otrzymanego w 1872 r. przez Sidota przez działanie światła na dwusiarczek węgla.

Podobnie zadziwiające reakcje wykazuje nowo odkryta chemicznie czynna odmiana azotu (R. J. Strutt, Bakerian Leclure Prac. Roy. Soc. 1911, A, 85, 219). Znane jest zjawisko świecenia rurek Crooksa (z minimalną zawartością jakiegoś gazu w stosunkowej próżni) już po przerwaniu prądu elektrycznego w ciągu kilku minut następnych. Przez długi czas przypuszczano, że te następcze świecenie wynika z połączenia się atomów dla ponownego utworzenia cząsteczek poprzednio rozszczepionych pod wpływem wyładowań. Strutt znalazł potwierdzenia dowodowe, że wytworzony w tych warunkach z azotu gaz, posiada własności odmienne od zwykłego azotu. Przepuszczał on prąd N o nizkiem ciśnieniu przez rurkę, w której jednocześnie odbywały się wyładowania o wysokim napięciu. Świecący gaz poddawał on rozmaitym próbom w rurce, o jakie 20 cm. od miejsca tworzenia się gazu. Świecenie ustawało podczas nagrzewania rurki, a ponawiało się, gdy gaz dosięgał chłodniejszych części rurki.

Fosfor zwykły zamienia się w tych warunkach w bezpostaciowy, a po przejściu $2^1/_2$ l. azotu waga fosforu zwiększa się o 15 mg. Jod powoduje jasno niebieskie świecenie; siarka i arszenik dają słabe niebieskie i zielone światełka, selen, antymon i węgiel nie wykazują żadnego wpływu. Sód i rtęć tworzą azotki, przyczem ukazują się linje widmowe tych metalów; to samo następuje też z kadmem, cynkiem, ołowiem, magnezem i potasem. Wodór działa zwyczajnie, jako rozpuszczalnik gazu świecącego, przyczem NH_3 nie wykryto. Tlen niszczy świecenie, chociaż pozornie utleniania niema. Z mieszaniny świecącego azotu i NO_2 wytwarza się NO_3, który daje się zebrać w stanie stałego ciała o barwie niebieskiej w ciekłym powietrzu. Z wagi utworzonego trójtlenku, obliczono procent chemicznie czystego azotu; wynosi on 2.46. Podobne obliczenie z absorpcji azotu przez fosfor dało 0.48%.

Wiele badań potrzeba jeszcze na potwierdzenie poglądu Strutta, że w danym przypadku mamy do czynienia rzeczywiście z reakcją chemiczną, powstałą z rozszczepienia się N na atomy naładowane elektrycznie, na prawdziwe jony chemiczne. Czynny charakter azotu zachowuje się bardzo krótko po przerwaniu wyładowań elektrycznych.

Na utrzymanie się świecenia, a więc i jego charakter czynny, nie wpływa wytworzenie pola elektrycznego o napięciu 3000 Volt na cm., nie może to być więc sprawa jonów gazowych. Wziąć trzeba też pod uwagę, że prawie *wszystkie* powyższe reakcje chemiczne można wywołać zwyczajnie za pomocą samych wyładowań elektrycznych i trzeba przypuścić, że jakieś dotychczas nieznane wpływy elektryczne mogą się zachować po przejściu przez pole elektryczne.

Pogląd Strutta, że nie może to być polimeron N, oparty na fakcie nieskraplania się w temperaturze ciekłego powietrza, jest zapewne słuszny. Używając ciekłego wodoru jako ciała skraplającego, otrzymalibyśmy może coś odmiennego od zwykłego ciekłego azotu. Na poparcie hypotezy azotu w stanie atomowym może wpłynąć najlepiej, zdaje się, zachowanie się świecącego gazu podczas oziębiania. Wzmożone wówczas świecenie wywołane być może z dwóch przyczyn: od zwiększonej ilości atomów ulegających ponownemu połączeniu, albo zwyczajnie od zwiększonej ilości świecących cząsteczek w jednostce objętości.

Wpływ natomiast ciepła na zanik świecenia trudno zrozumieć na podstawie atomowej teorji azotu. Zjawisko w danym wypadku przypomina bardzo zachowanie się gazów w rurce Crooksa w czasie wyładowań. Nagrzewając podówczas rurkę w jakimś punkcie niszczymy w tym miejscu efekt świetlny, podczas gdy z obydwuch stron nie nagrzanych, świecenie jest normalne. Zjawisko to obserwował Baker z rurkami napełnionemi O,N,Br, J i He. Bez względu na rozmaite wyjaśnienia treści tych doświadczeń, same zjawiska obserwowane zasługują na wielką uwagę. *R. A.*

Celuloid.

(dok.)

Celuloid można piłować, krajać, wytłaczać i toczyć, dalej można go w stanie zmiękczonym prasować na ciepło; wydmuchiwać w formy (ob. rys. pat. niem. 96800), a także odlewać (ob. np. pat. niem. 125620). Wybór sposobu obróbki zależy przeważnie od rodzaju i wymiarów przedmiotów, które mamy wyrabiać. Celuloid znalazł w wielu gałęziach przemysłu zastosowanie zamiast rogu, gumy twardej, kauczuku i kości słoniowej, najwięcej w dziale galanterji. Jako surogat rogu i gumy twardej celuloid stosują do wyrobu grzebieni. W meblarstwie jest on materjałem na upiększenia, forniery i inkrustacje, także nie małem jest zastosowanie celuloidu do celów budowy maszyn i budownictwa.

W dentystyce korzystają z pewnych dodatnich własności celuloidu.

Lakier zaponowy jest roztworem celuloidu w octanie amylu; zabezpiecza on metale od wpływów atmosferycznych.

Roztwory celuloidu zwłaszcza w spirytusie drzewnym posiadają wielkie znaczenie zwłaszcza dla fabrykacji większych arkuszy jak np.: filmów fotograficznych. Tego rodzaju filmy ze zdjęciami kinematograficznemi, posiadające nieraz długość powyżej 100 metrów wyrabia się wyłącznie na odlanej podstawie otrzymywanym z roztworu celuloidu w spirytusie drzewnym. Łatwozapalność tego materjału dała impuls do licznych poszukiwań odpowiedniego substytutu, lecz jak dotąd bezskutecznych. W ostatnich czasach wiele obiecuje pod tym względem octan celulozy (Z. angew. Ch. 1908, 1730; pat. niem. 188542); estry octowe celulozy rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach: eterze octowym, chloroformie, acetonie i dają również urany plastyczne. Przez dodatek kamfory wytwarzają z tych roztworów t. zw. cellit, nie ustępujący celuloidowi pod względem wytrzymałości mechanicznej i nie zapalający się w zetknięciu z płomieniem. Najprawdopodobniej znajdzie on wnet należną ocenę.

W celu zmniejszenia zapalności celuloidu opracowano i opatentowano liczne sposoby; większość z nich polega na dodawaniu do mieszaniny nitrocelulozy i kamfory, soli, metalów i ciał organicznych (pat. niem. 108956, 99577, 93977, 149746). Z pomiędzy wielu mas plastycznych zastępujących celuloid zwykły wymienić należy: niepalny celuloid Stockera, otrzymywany działaniem chlorku cynowego na celuloid (względnie mieszaninę nitrocelulozy, kamfory i wyskoku); cylonet wyrabiają z nitrocelulozy ogrzewanej z rozpuszalnikiem obojętnym względem kamfory i następnie traktowanie mieszaniny gorącemi parami wyskoku. Pod nazwą pergamoidu (Ferenzi, z ang. Ch. 1899, 53; Bornemann, Wochenbl. f. Papierfabrik XXXII [1901] 1—7) znajduje się w sprzedaży masa plastyczna, o nieznanym składzie, najprawdopodobniej zawierająca przeważnie celuloid i olej rycynowy. Nadaje ona nieprzemakalność tkaninom lnianym i bawełnianym. Na papierze pergamoidowym można pisać, lecz pismo zmywa się zeń, natomiast druk jest na nim trwały, skąd zastosowanie do plakatów wystawionych na działanie deszczu. Powłoka pergamoidowa na tkaninach bawełnianych, po tłoczeniu odpowiedniem wydaje dość dobrą imitację skóry. Balonom Zeppelina nadają nieprzemakalność za pomocą warstwy pergamoidu.

Złączone fabryki wyrobów gumowych w Hamburgu i Wiedniu (Sicyfeld, o galalicie z ang. Ch. 1904, 1816) wyrabiają preparat p. n. *galalitu* (ob. także Bayr. Ind. 1904, 343) z kazeiny mleka tłoczeniem i traktowaniem aldehydem mrówkowym; jest to masa twarda i zarazem elastyczna, łatwo dająca się obrabiać, bez zapachu, absolutnie niepalna, łatwo barwiąca się na trwałe zabarwienia i nader wytrzymała na działanie wody i cieczy obojętnych. Natomiast łatwo ulega działaniu rozcieńczonych kwasów a bardziej jeszcze alkaljów. Galalit można piłować, wiercić, obrabiać pilnikiem, polerować, dzięki czemu jest surogatem kości słoniowej, rogu, szyldkretu i t. p. Gąlalit zawiera 3,66% kazeiny i 6,69% popiołu.

Celuloidyna jest produktem otrzymywanym podług patentu niem. 85235 do celów balistycznych (wyrobu nabojów) przez zagniatanie wilgotnej nitrocelulozy z pyłem celulozy i mieszanie z mieszaniną eteru i wyskoku.

Literatura F. Bockmann „Das Celuloid" (3 wyd., Wiedeń 1906); Margosdtes „Einiges ueber Celluloid" (Drezno 1906); Schmidt „Papiermache und Celluloid" (Lipsk, 1907); Andés „Celluloid" (Wiedeń 1907); Piest „Die Zelulose" (Stuttgart 1910).

Dr. A. J Goldsobel.

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Farbiarstwo, Drukarstwo i Bielnik.

Sposób otrzymywania trwałych zabarwień czerwonych i fioletowych na włóknie.

Łącząc dwuazotowane kwasy amino—, lub sulfaminobenzoylo—2.5. aminonaftolo-7-sulfonowe lub ich pochodne (podstawione w pierścieniu benzolowym) z kwasami 5.5'dwuoksy-2.2.'dwunaftylamino-7.7'-dwusulfonowymi—otrzymuje się barwniki monoazowe lub dwuazowe, które na włóknie wywiązują z dwuazotowanemi antranilinami pełne odcienia bordeaux lub czerwonawo fioletowe, nie puszczające przy praniu. Wywoływanie barwnika na włóknie jest korzystniejsze, niż otrzymywanie samej substancji. Barwniki gotowe wywołują odcienie matowe, natomiast te same barwniki, otrzymane na włóknie, nadają mu odcieni żywych, głębokich, czystych, a przytem zupełnie trwałych.

W kąpieli naprzykład umieszczamy 3% barwnika, otrzymanego z kwasu p. sulfaminobenzylo. 2 5. aminonaftolo. 7. sulfonowego i kwasu 5.5.'dwuoksy 2.2.'dwunaftylamino 7.7.'dwusulfonowego, 2% sody i 30% soli glauberskiej, dodajemy bawełnę, w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny podgrzewamy do wrzenia, i przez dalsze $\frac{1}{2}$ godz. gotujemy. Następnie włókno zabarwione traktujemy w zwykły sposób diazotowaną p.nitraniliną, wystawiamy na krótki przeciąg czasu na powietrze i przemywamy.

Otrzymujemy w ten sposób czysty odcień bordeaux, trwały na pranie. Można w ten sam sposób stosować i barwniki, otrzymane z innych kwasów sulfaminowych, lub aminobenzyolo. 2.5.7. aminonaftolosulfonowych, jak naprzykład z kwasów m. lub p. amidobenzoylo. 2.5.7. amidonaftolosulfonowego, lub m. amino. p. anisoylo. 2. amino. 5. naftolo. 7. sulfonowego. *w.*

(Ztsch. f. ges. Texbil-Ind. 1912, 456. Pat. niem. 246.920).

Dekstryna, jako środek apreturowy.

Jeżeli proces przemiany krochmalu na dektrynę poprowadzony został zbyt daleko, wówczas utworzyć się może produkt, który wskutek swej zbyt wielkiej zawartości cukru, nie zdatny jest do użytku w wykończalniach. Materjały, wykończane przy pomocy takiej dekstryny, wilgotnieją przy leżeniu, wskutek znacznej zawartości substancji hygroskopijnych, a po wysuszeniu powtórnem—twardnieją; zmieniają one swój gryf zależnie od stanu wilgoci powietrza.

Sposób otrzymywania roztworów dekstryny do apretury pod postacią nadzwyczaj czystą i przezroczystą, polega na tem, że rozczepiamy krochmal rozcieńczonymi kwasami, mieszając pod wysokiem ciśnieniem, za domieszką 0,3—0,4%, na wagę krochmalu, kwasu azotowego. Otrzymane w ten sposób roztwory, przy starannej kontroli danego procesu, zawierają nieznaczną ilość krochmalu i cukru. *w.*

(W. Deri, Färber Ztg. 1912, 61).

Garbarstwo.

Odwapnianie skór.

Do odwapniania skór najlepiej używać kwasów organicznych, z pośród których kwas mlekowy uznawany jest za najdogodniejszy środek odwapniający. Powszechnemu stosowaniu kwasów organicznych stoją na przeszkodzie znacznie wyższe koszta preparowania kwasu mlekowego w stosunku do cen kwasów nieorganicznych. Lecz stosowanie kwasów nieorganicznych, jak naprz. siarkowego, solnego itp., wpływa ujemnie na gatunek gotowej skóry.

Firma Boehringer Sohn w Nieder-Ingelheim nad Renem opatentowała sposób odwapniania skór, który łączyć ma w sobie taniość kwasów nieorganicznych z korzystnym wpływem kwasu mlekowego. W myśl patentu tego, w płynie odwapniającym rozpuszczamy najprzód określoną ilość soli kwasu organicznego, naprz. mleczan sodowy, poczem przeprowadzamy odwapnianie w zwykły sposób za pomocą najwyżej równocząsteczkowej ilości kwasu nieorganicznego. Metoda ta pozwala więc usunąć powyżej wspomnianą niedogodność, i przeprowadzić odwapnianie przy pomocy kwasów nieorganicznych, bez obawy narażenia się na niekorzystny wpływ tych kwasów.

(Pat. niem. 246650. 24/6 1910. 4/5 1912). *w.*

Przemysł chemiczno-farmaceutyczny.

Chemiczne mianowanie naparstnicy.

W kołach lekarzy i farmaceutów, jak wiadomo, coraz bardziej potęguje się przeświadczenie, że tylko mianowane zioła (i mianowane preparaty z surowców aptecznych) w praktyce lekarskiej stosować należy. Przemysł farmaceutyczny coraz też większe ilości takich surowców aptecznych i takich nalewek, wyciągów i t. p. na rynek handlowy wprowadza. Wszakże metody tu używane, są niezmiernie zmudne i ambarasowne; nie są to bowiem metody chemiczne, lecz fizjologiczne. Od pewnego czasu też stale czynione są starania w celu zastąpienia tych metod fizjologicznych — chemicznemi, jak dotychczas jednak bez większego rezultatu. W jednym z ostatnich numerów Bull. de la Soc. Chim. (1912 r. str. 221) znajdujemy nową próbę w tym kierunku, podaną przez Jamesa Burmanna, jako notatkę tymczasową.

Jako przykład dla metody Burmanna (która w części jest modyfikacją sposobu Kellera) podano w wzmiankowanem tu czasopiśmie oznaczenie miana przetworu

galenowego. Do 100 kg. produktu dializy (przy pomocy 20% alkoholu) naparstnicy (Digitalis) dodajemy 60 gr. absolutnego alkoholu i uzupełniamy 50%-ym alkoholem na 190 gr. Następnie dodajemy 30 gr. octu ołowiowego (D = 1,240) w 30 gr. absolutnego alkoholu. Po skłóceniu i przefiltrowaniu 125 gr. przesączu, odpowiadającego 50 gr. produktu dializy, pozbawiamy ołowiu zapomocą siarkowodoru, filtrujemy przez sączek Büchnera i siarczek ołowiu przemywany 50%-ym alkoholem. Otrzymany w ten sposób przesącz zagęszczamy pod zmniejszonem ciśnieniem, w temperaturze najwyżej 50°, na 50 cm^3, wskutek czego pozbawiamy przesącz alkoholu; dodajemy 2 cm^3 10%-ego amoniaku i płyn ekstratujemy chloroformem przez 1½—2 godzin w przyrządzie ekstrakcyjnym, którego wszystkie części zrobione są ze szkła. Po przefiltrowaniu roztworu chloroformowego odparowujemy do sucha w odtarowanej kolbce Erlenmeyera (pojemności 200 $cm.^3$) na kąpieli wodnej, w prądzie suchego powietrza. Pozostałość rozpuszczamy w 3 gr. chloroformu, do roztworu tego dodajemy 7 gr. absolutnego eteru i skłócamy z 50 gramami nizko wrzącego eteru naftowego. Po mocnem skłóceniu pozostawiamy płyn na kilka godzin w spokoju, zlewamy z wierzchu kolorowy płyn, a pozostałość powtórnie traktujemy tą samą ilością eteru petrolowego. Po skłóceniu, osadzeniu się i zlaniu klarownego płynu, jak to czyniono poprzednio, suszymy białą bezpostaciową pozostałość najprzód na kąpieli wodnej, następnie w prądzie powietrza, wreszcie w eksikatorze do stałej wagi.

W ten sposób otrzymujemy w stanie czystym digitoksynę i pseudodigitoksynę (siłę hydrodigitalinową). Oba te glykozydy możemy przekrystalizować z rozcieńczonego alkoholu.

Zdaniem Burmanna sercę żaby działać przestaje (sistola) w tym samym okresie czasu, gdy wstrzykniemy jej wydzielone glykozydy lub odpowiednią ilość pierwotnego przetworu. *St. W.*

Mydło odkażające.

40%-owe mydło fenchonowe zabija w rozcieńczeniu 1:150 cz. wody zarodniki Bacterium coli commune szybciej, niż 1%-owy wodny roztwór fenolu. Wskutek czyszczących i dezynfekujących właściwości roztworów tych i zawiesin fenchonu, stosowane być one mogą wszechstronnie. Naprzykład płynne roztwory mydeł fenchonowych rozpuszczają zasuszoną farbę olejną i lakiery, i nadają się z tego powodu do czyszczenia plam na ubraniu. Roztwory i zawiesiny fenchonu stosowane być mogą nie tylko jako środki odkażające, lecz i jako dodatek do kąpieli dla chorych na reumatyzm, do leczenia wyrzutów skórnych i t. p. *w.*

(Pat. niem. 246123; 16.12.1910; 25.4.1912)

Sposób otrzymywania lecytyny.

Czysta lecytyna zmienia się przy przechowywaniu, już po upływie krótkiego czasu; staje się ona ciemną i jełczeje. Domieszki proponowane w celu uniknięcia tych niepożądanych objawów, dla wielu względów nie są wskazane.

Zakłady chemiczne „Victoria" i d-r Salzmann opatentowali sposób, do tego samego celu prowadzący, a polegający na tem, że świeżo otrzymaną lecytynę traktuje się w obecności rozpuszczalników, lub bez—wodą utlenioną. Tą drogą otrzymuje się trwałą lecytynę, koloru żółtego, konsystencji masła, nie różniącą się w niczem pod względem chemicznym od materjału wyjściowego, i nie posiadającą wybitnie innych terapeutycznych i dietetycznych własności, niż lecytyna nie traktowana wodą utlenioną. *St. W.*

(Zgł. pat. niem. D. 26130, kl. 12 q. 13.5.1912 r.).

Przemysł mydlarski. Tłuszcze.

Tran bez zapachu.

Zapach tranów spowodowany jest obecnością niższych kwasów tłuszczowych (kwasy masłowy, walerjanowy, kapronowy i t. p.), oraz obecnością aminów. Obie te grupy związków mogą znajdować się w tranie zarówno w stanie wolnym, jak i w połączeniu z sobą lub w połączeniu z substancjami tłuszczowemi. W celu obezwonienia tranu należy więc związki te rozczepić, rozczepione kwasy tłuszczowe traktować mocnym kwasem siarkowym i następnie poddać całość frakcjonowanej destylacji. W ten spo ób otrzymać można bez znacznych strat zupełnie białe i bezwonne kwasy tłuszczowe. Zmieszane z wodą glycerynową niższe kwasy i aminy można wydzielić pod postacią piany, spływającej na wierzch cieczy, za; omocą wapna palonego.

O sposobie tu przytoczonym rozpisuje się Hauser w Seinfensieder Ztg. 30, 363, r. 1912.

Inny sposób opatentował Dr. Fr. Schmitt (zgł. p. niem. 37330, kl. 23a. 11, IV, 1912). W myśl patentu tego należy tran starannie rozetrzeć z 20—50% na wagę kwasu benzolosulfonowego lub jego homologonu w roztworze kwasu mineralnego, i mieszaninę tą pozostawić przez kilka godzin w spokoju. Następnie zapomocą przemywania wodą pozbawiamy mieszaninę tą rozpuszczalnych zanieczyszczeń i nadmiaru kwasu sulfonowego, i otrzymany w ten sposób produkt poddajemy destylacji wprost, lub za pomocą pary wodnej.

Sposób powyższy różni się znacznie od znanego sposobu Twitchella, przy którym nie dodaje się aromatycznych kwasów sulfonowych (benzolosulfonowego lub naftolinosulfonowego), lecz aromatyczne kwasy sulfotłuszczowe, jak np. kwas benzolooleinosulfonowy lub naftolino-oleinosulfonowy; przytem w sposobie Twitchella nagrzewa się mieszaninę czas dłuższy do wrzenia. Twitchell pragnie tylko tłuszcze rozdzielić, lecz nie pozbawić je woni, co też osiąga tylko w słabym stopniu, pomimo 30—40 godzinnego gotowania.

Mydła otrzymane zapomocą tranu, traktowanego metodą Schmitta, są całkowicie pozbawione zapachu tranu. Nawet po upływie kilku miesięcy bielizna prana takiem mydłem pozbawioną jest zapachu tranu i jakiegokolwiek niemiłego zapachu. *w.*

Metalurgja.

Otrzymywanie cynku z kruszczów na drodze elektrolizy.

Właściciel kopalni miedzi w prowincji Iwashiro, w Japonii, Chitaro Ioshia, wynalazł sposób otrzymywania cynku z kruszczów na drodze elektrolizy. W tym celu rozpuszcza się kruszec w elektrolicie, poczem osadza się metal.

Metoda to prosta, jednakże posiada ona pewne niedogodności. Naprzykład zawodzi ona wobec minimalnych nawet ilości miedzi, antymonu lub arsenu. Drugą ujemną stroną metody tej jest fakt osadzania cynku przy katodzie pod postacią gąbczastej masy. Temu wszakże zapobiedz można, zastępując anodę ołowianą węglem. Wówczas cynk opada na katodzie pod postacią tak czystą, że rzadko przewyższyć go jest w stanie metal przywożony z zagranicy.

Japonja wywiozła w 1910 r. 24747 ton cynku, przywiozła zaś 11,518 ton. *e.*

(Sprawozd. Kons. ameryk. z Jokohamy).

Patenty różne.

Sposób barwienia i formowania przedmiotów z żywic sztucznych lub naturalnych. Przedmioty z żywic formuje się przez prasowanie materjału w gorącej prasie, przez obrabianie gotowych już płyt, albo przez wylewanie do form roztopionej masy żywicznej. Barwienie tego rodzaju przedmiotów przedstawia ogromne trudności; może ono być uskutecznionem jedynie przez skrapianie ich roztworami barwników, co daje zabarwienia bardzo nietrwałe, wobec zupełnego braku porowatości materjału. Dla otrzymania bardziej trwałych zabarwień należy zemleć materjał na proszek i prasować w ten sposób, aby zachować pewną porowatość masy; taką masę traktuje się roztworami odpowiednich barwników, które wnikają wgłąb dzięki jej porowatości i nie zmieniają zabarwienia przedmiotu nawet przy dalszem jego wykończaniu.

Sposób powyższy nadaje się do barwienia zwłaszcza produktów kondensacji formaldehydu i fenolów. Przedmiot patentu głosi, że przedewszystkiem należy zmielone żywice sztuczne lub naturalne poddać sprasowaniu dla otrzymania żądanej spójności cząsteczek; ma on na względzie jednak zachowanie pewnej porowatości materjału; dalej następuje barwienie i wykonanie żądanego rysunku na przedmiocie, poczem tenże ulega hartowaniu i ostatecznemu wykończeniu.

(№ 245148, 25.8, 1910 (26.3. 1912). Rütgerswerke, A. G., Berlin). *Z. S.*

Sposób ochraniania od psucia się gotowych przedmiotów z gumy. Podług głównego patentu przez dodanie do gumy surowej obojętnych lub zasadowych aromatycznych związków azotowych względnie obojętnych lub zasadowych heterocyklicznych połączeń lub alkaloidów, zostaje całkowicie lub częściowo powstrzymane psucie się przedmiotów gumowych. Sposób powyższy stosuje się również do impregnowania, zawierających surową gumę fabrykatów. Przykłady: Pneumatyk skrapia się zewnątrz i wewnątrz dziesięcioprocentowym roztworem dwumetyloaniliny w benzolu, poczem pozwala mu się wyschnąć, albo przygotowuje się trójprocentowy roztwór chinoliny w benzolu, przepusza go się w ciągu 10 minut przez kanał powietrzny pneumatyka i wysusza.

Przedmiot patentu: Do sposobu, podanego w patencie 221310, ochraniania od zepsucia się gotowych przedmiotów z gumy, dodaje się uzupełnienie, w którego myśl dopiero po poprzedniej wulkanizacji przedmiotów gumowych, należy je impregnować obojętnemi lub zasadowemi, aromatycznemi lub heterocyklicznemi, zawierającemi azot ciałami, alkaloidami albo ich roztworami.

(№ 243346, 1. 12. 1909 (7. 2. 1912 r.) Dod. do pat. 221310. Dr. W. Ostwald. Lipsk i W. Ostwald, Buckow). *Z. S.*

Sposób konserwowania drzewa. Treścią odkrycia jest impregnowanie drzewa i materjałów pochodnych za pomocą acetylenu, rozpuszczonego w oleju acetonowym i cieczach pokrewnych, skąd wywiązujący się gaz może być równomiernie po całej masie drzewa rozprowadzony. W razie potrzeby może być do impregnowania użyta tylko pewna, ściśle określona ilość gazu. Jako rozpuszczalnika używamy tu oleju acetonowego, fenolu i t. p.; acetylen zostaje rozpuszczonym pod ciśnieniem 4 atmosfer. Litr oleju acetonowego zawiera wówczas 100 litrów rozpuszczonego gazu. Do rozpuszczalnika dodaje się 20 proc. kalafonji. Treść patentu zawiera dokładny opis oraz sposób użycia aparatu, służącego do celu powyższego.

Przedmiot patentu: 1. Sposób konserwowania drzewa polega na tem, że się je nasyca acetylenem, rozpuszczonym w oleju acetylenowym lub podobnych cieczach z domieszką żywic lub bez nich. 2. Sposób konserwowania drzewa za pomocą ograniczonej ilości środków impregnujących polega na tem, że się wprowadza drzewo do znajdującego się pod ciśnieniem roztworu acetylenu w oleju acetonowym lub innych podobnych cieczach z domieszką żywic lub bez nich, poczem po zmniejszeniu ciśnienia, wskutek prężności gazu, część cieczy może być z powrotem z drzewa wydobyta.

(№243227. 28. 9. 1910 (7. 2. 1912 r). Nöntsch i C⁰, Drezno—Niedersedlitz). *Z. S.*

Sposób usuwania żelaza z gliny, kaolinu i t. p. Dla pozbawienia gliny, kaolinu itp.,—żelaza stosuje się kwas solny, siarkowy i siarkawy w znacznych ilościach, które następnie starannie muszą być wypłukane. Niezbędnem jest tu również zastosowanie temperatury podniesionej. Podług metody uproszczonej, na materjał surowy, potraktowany wodą i nieznaczną ilością kwasów mineralnych działa się kwasem podsiarkawym lub jego solą. Żeby naprz. całkowicie glinę pozbawić żelaza używa się prawie podwójnej ilości wody i kwasów mineralnych oraz kwasu podsiarkawego. Ze 100 kg. gliny krzemianowej przez dodanie 200 kg. wody, 200 g. podsiarczynu sodowego i 200 g. zgęszczonego kwasu siarkowego 66° Bé otrzymuje się w niespełna pół godziny materjał całkowicie pozbawiony żelaza.

Przedmiot patentu: Sposób usuwania żelaza z gliny, kaolinu itp. polega na tem, że na potraktowany wodą i nieznaczną ilością kwasów mineralnych materjał surowy, działa się kwasem podsiarkawym lub jego solą.

(№245164. 14. 12. 1910 (26. 3. 1912 r.) Fr. Schultz jun. A. G., Lipsk i Dr. H. Gruber Lipsk—Plagwitz). *Z. S.*

Sposób nadawania chrzęstu bawełnie merceryzowanej, barwionej barwnikami, zawierającymi siarkę, bez osłabienia jej mocy. Nadawanie chrzęstu (t. zw. gryfu) merceryzowanej bawełnie zachodzi przez mydlenie i następujące bezpośrednio potem odkwaszanie. Przy tkaninach, zabarwionych barwnikami, zawierającymi siarkę, przy odkwaszaniu wydziela się siarka, która, utleniając się na kwas siarkowy, osłabia i niszczy włókna bawełniane. Próbowano do kąpieli z kwasu octowego wprowadzać odpowiednie ilości octanu, mrówczanu, boranu lub wolframianu sodowego, ale bez zadawalających rezultatów. Zastosowanie kwasu mlekowego i winowego dla otrzymania chrzęstu porzucono również, gdyż środki te osłabiają moc bawełny. Powracamy do tego sposobu po odkryciu, że w obecności soli kwasów, wyżej wymienionych, niszczące ich działanie na tkaniny bawełniane zostaje całkowicie zniesione. Przykład: 50 funtów merceryzowanej bawełny, zabarwionej czernią, zawierającą siarkę, płucze się roztworem mydła marsylijskiego, wyjmuje i wkłada do kąpieli, zawierającej w każdym litrze 17 g. kwasu mlekowego, 7 g. sody albo 22,4 ługu sodowego 30° Bé. Wyjmuje się bez płókania i suszy. Przędza nabiera wówczas silnego jedwabistego chrzęstu, a moc jej nie ulega zmianie ani przez parowanie pod ciśnieniem, ani też przez długie leżenie.

Przedmiot patentu głosi, że odkwaszenie bawełny za pomocą kwasu mlekowego lub winowego odbywa się w obecności ich soli.

(№ 2429331, 20. 10. 1908 (22. I. 1912 r.).) Fabr. Chem. Griesheim—Elektron, Frankfurt n. Menem). *Z. S.*

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

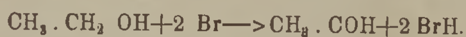
Chemia teoretyczna i fizyczna.

Jony i działanie chemiczne. W ciągu ostatnich kilku lat zbiera się wciąż większy materjał, świadczący o tem, że działanie chemiczne niektórych ciał w rozczynach nie znajduje się w najmniejszym stosunku do przewodnictwa elektrycznego tych rozczynów, a więc i do stopnia ich jonizacji. Szkoda wielka, że dowody te nie są należycie oceniane przez tych, którzy trzymają się teorji dysocjacji. Nowe tego rodzaju dowody dał Gates w Journal of Physical Chemistry w badaniu strącania metalów w rozczynach organicznych. Doświadczenia wykazały, że w rozmaitych rozpuszczalnikach organicznych, jak w nitrobenzynie, CS_2, CCl_4, eterze i kwasie olejowym, sole miedziane kwasów organicznych rozpuszczają się dobrze i, chociaż przewodnictwo roztworów jest w stopniu 2×10^{-10} *mho*, *Cu* osadza się przez *Cd, Pb, Zn, Bi, Mg, Co, Sn, Fe, Al, Ag, Sb i Ni*; działanie tych metalów następuje w porządku tutaj napisanym. Porządek ten jest zupełnie odmienny od tego, w jakim metale te działają na sole miedzi w roztworze wodnym. Kwas olejowy, którego przewodnictwo jest mniejsze niż 2×10^{-10} *mho*, rozpuszcza *Na, Ca* i *K* w zwykłej temperaturze, a *Cu, Zn, Pb* i *Cd* w 100°C. *R. A.*

Nowa metoda oznaczania szybkości płonienia. E. N. da C. Andrade. (*Ann. der Physik*, 37, 380, 1912). Mierzyć szybkość gazów w płomieniu można w następujący sposób: W płomieniu umieszczamy cząstki stałe, wydobywające się pomiędzy płonącymi gazami pod postacią jasnych linji, z których nachylenia ku linji pionowej wnioskować możemy o szybkości płonienia. Doświadczenia swe dokonywał Andrade ze zwykłym palnikiem Bunsenowskim i pyłkiem węglowym. Dolna część płomienia wykazała szybkość 226 cm — sec, środkowa część płomienia wynosiła szybkość—257, jedna część zaś—305cm. sec. Jeżeli płomień pali się pod ciśnieniem, to szybkość zmniejsza się, a mianowicie pod ciśnieniem 4 atmosfer o mniej więcej 30%. *e.*

Chemia analityczna.

Oznaczenie alkoholu etylowego w obecności alkoholu metylowego, oparte jest podług G. Denigès'a (*Z. f. anal. Chem.* 51, *313, 1912)* na spostrzeżeniu, że alkohol metylowy, traktowany w wysokiej temperaturze wodą bromową daje zaledwie ślady formaldehydu, podczas gdy alkohol etylowy w tych samych warunkach tworzy znaczne ilości aldehydu octowego podług równania:



$$CH_3 . CH_2 OH + 2 Br \longrightarrow CH_3 . COH + 2 BrH.$$

0,2 ccm. badanego alkoholu metylowego wlewa się do naczynia szklanego, w którem ma zajść reakcja, wprowadza się 5 ccm wody bromowej, zawierającej 0,3 ccm. bromu na każde 50 ccm. wody, wstrząsa i ogrzewa w kąpieli wodnej od 5 do 6 minut dopóki nie zniknie zabarwienie. Ostudza się przez umieszczenie naczynia z cieczą w chłodnej wodzie i w razie potrzeby odbarwia za pomocą roztworu dwusiarczynu sodowego, wprowadzanego kroplami. Następnie dodaje się 5 ccm. dwusiarczynu fuksyny, miesza przez wstrząsanie i pozostawia ciecz na 5 do 8 minut w spokoju.

Po upływie tego czasu w razie obecności alkoholu etylowego wystąpi czerwone lub czerwono-fjoletowe zabarwienie, którego intensywność proporcjonalną jest do ilości zawartego w cieczy alkoholu etylowego.

Niezmiernie słabe zabarwienie, jakie daje czysty alkohol metylowy występuje dopiero po upływie 10 minut.

W ten sposób wykrywa się do 1% alkoholu etylowego. Oznaczanie tego alkoholu daje się łatwo uskutecznić na drodze kolorymetrycznej przez porównanie z empirycznie przygotowanymi roztworami.

Dla porównania zaleca się również wykonanie próby z czystym alkoholem metylowym.

Obecność alkoholu metylowego przy reakcji czyni ją bardziej czułą, gdyż tworzący się przytem acetal metylowy jest mniej lotny niż aldehyd octowy. Dla oznaczenia przeto bardzo małych ilości alkoholu etylowego w cieczach, nie zawierających alkoholu metylowego, do 5 ccm. badanej cieczy dodaje się 0,2 ccm. czystego alkoholu metylowego oraz 0,03 ccm. bromu; dalej postępuje się podług wyżej podanego sposobu. Metoda ta pozwala oznaczyć od 0,002 g. alkoholu etylowego w cieczy, poddanej analizie. *z. s.*

Sposób oznaczenia tłuszczu kokosowego w maśle podany został przez H. S. Shrewsbury'ego i A. W. Knapp'a (*Z. f. anal. Ch.* 51, *396, 1912).* Analogicznie do metody Vandam'a oparty jest na tej zasadzie, że kwasy tłuszczowe tłuszczu kokosowego rozpuszczają się łatwo w rozcieńczonym alkoholu w przeciwieństwie do kwasów tłuszczowych, zawartych w maśle,

Dla wykonania analizy przygotowuje się: 100 ccm. 10-krotnie normalnego ługu sodowego, zmieszanego z 500 cm^3 gliceryny; rozcieńczony kwas siarkowy, w którym na 100 części zgęszczonego kwasu siarkowego przypada 400 ccm. wody; alkohol o ciężarze właściwym 0,822. Ewentualną domieszkę kwasów w alkoholu należy zawczasu oznaczyć i uwzględnić.

5 g. przesączonego tłuszczu masłowego zmydla się z 20 ccm. ługu sodowego, zmieszanego w wyżej opisany sposób z gliceryną. Roztwór ostrożnie rozcieńcza się gotującą się wodą i wlewa do rozdzielacza. Ogólna ilość zużytkowanej przy tem wody destylowanej powinna dokładnie wynosić 200 ccm (mierzonych na gorąco). Następnie dodaje się do rozdzielacza 5 ccm. rozcieńczonego kwasu siarkowego i wstrząsa się przez 60 sekund. Po upływie 5 minut w przeciągu których ciecz powinna zostawać w spokoju, pozwala się odpłynąć jej dolnej, zawierającej wodę, warstwie. Pozostają wówczas w rozdzielaczu kwasy tłuszczowe, które rozpuszczamy w 50 ccm. wyżej wspomnianego alkoholu; roztwór zlewa się do kolby i ogrzewa z dodaniem kawałeczka pumeksu. Przez ten czas do rozdzielacza wprowadza się 36 ccm. wody o temperaturze 15—17° C., do której wlewa się roztwór alkoholowy w chwili, gdy poczyna się gotować. Powstałą w ten sposób mieszaninę przelewa się jeszcze raz do kolby, a z niej do rozdzielacza z powrotem. Następnie wstrząsa się ciecz przez 30 sekund i pozostawia na 3 minuty w spokoju; poczem z roztworu alkoholowego, znajdującego się pod warstwą nierozpuszczonych kwasów tłuszczowych bierze się 70 ccm. (mierzonych na gorąco) i mianuje na zapomocą $^1/_{10}$ normalnego ługu sodowego, używając jako wskaźnika fenoloftaleiny

Autorowie znaleźli następujące wartości dla czystych tłuszczów:

margaryna, pozbawiona tłuszczu kokosowego	20 ccm.
masło	28 ccm.
tłuszcz kokosowy	163 ccm.

i przypuszczają na zasadzie zebranego—zresztą bardzo skąpego materjału analitycznego, że masło angielskie, które wykazuje większą wartość niż 32 ccm., fałszuje się przez dodanie tłuszczu kokosowego.

Część zarzutów, jakie mogłoby się nasuwać czytelnikowi przeciwko dokładności wyżej opisanego sposobu, została wykazaną przez H. D Richmond'a bezpośrednio po opublikowaniu powyższej metody przez jej autorów. *z. s.*

Sposoby odróżniania naparu herbaty od naparu mate. Paul de Lylle. (*Ann. Chim. analyt. appl.* 17, 84). Napary herbaty są blado-brunatne, napary mate zaś zielono-żółte. W naparach herbacianych NH_3 wywołuje zabarwienie czerwone, azo-

tan rtęci, woda wapienna i mikstura magnezjowa, osad brunatny, $KHgJ_3$ daje strąt brunatny, ług sodowy—żółte zabarwienie. Wszystkie te odczynniki w naparach maté dają zielone zabarwienia, ewentualnie zielone osady. $AgNO_3$ i $FeCl_3$ tworzą w wyciągach herbaty osady ciemno-czerwone, w wyciągach maté—ciemno-zielone (osad po $FeCl_3$ rozpuszcza się w kwasie octowym). Fenolftaleina i ocet ołowiany wywołuje w wyciągach herbacianych osad koloru mlecznej kawy,—$ZnSO_4$ tylko zmętnienie podczas gdy w wyciągach maté w dwóch pierwszych wypadkach tworzy się mleczno-zielony strąt, w ostatnim zaś wypadku zielone zabarwienie i brunatny osad. *rp.*

Chemia nieorganiczna.

Kwas fosforowy jako rozpuszczalnik. M. Wunder i B. Janneret w Compt. rend. (1911, 152, 1770), podają doświadczenia swe nad kwasem fosforowym. Okazuje się, że jest to bardzo pożyteczny rozpuszczalnik niektórych ciał trudno lub wcale nierozpuszczalnych w innych płynach. *Si* ogrzewany z kwasem fosforowym do 230° przez 3 godziny, rozpuszcza się dając bezbarwny roztwór i żelatynową zawiesinę. Cyrkon rozpuszcza się po kilku minutach, ferrokrzem, ferrotytan, azotek tytanu i azotek boru dają przezroczyste płyny; karborundum po upływie 3 godzin całkowicie się rozkłada. Dodanie wody do roztworów nie wytwarza żadnych osadów. *R. A.*

Węglan sodu. A. Gawalowski. (*Ztsch. Allg. Oesterr. Apoth.-Ver.* **50**, 63). W celu otrzymania z kupnej sody chemicznie czystego $Na_2CO_3+10H_2O$, gotujemy 30%-y roztwór sody ze świeżo strąconym $PbCO_3$ lub $4PbCO_3+Pb(OH)_2$, po oddekantowaniu ostudzonego roztworu, dodajemy doń $NaHCO_3$ i zagęszczamy w próżni; następnie usuwamy wykrystalizowany $KHCO_3+NaHCO_3$, płyn ponownie zagęszczamy, usuwamy pierwsze kryształy, jeszcze raz zagęszczamy i wydzielone kryształy rozpuszczamy w wodzie destylowanej; poczem roztwór ten traktujemy rafinowanym węglem drzewnym, filtrujemy przez watę platynową i zagęszczamy. *e.*

Chemia organiczna.

Nowa metoda do oddzielenia aminów trzeciorzędowych od drugorzędowych i pierwszorzędowych. Harold Hibbert i Arch. Wise. (*Journ. Chem. Soc.* London **101**, 344). Produkty przyłączenia aminów pierwszorzędowych i drugorzędowych z CH_3MgJ rozpadają się natychmiast, wydzielając CH_4 i wytwarzając połączenia stałe typu $R.NH(MgJ)$ i $R_2N(MgJ)$, podczas gdy produkty przyłączenia aminów trzeciorzędowych nie podlegają takiemu rozkładowi. Bardzo słaba zdolność reagowania aminów trzeciorzędowych pozwala przypuszczać, że ich produkty przyłączenia są stosunkowo nie trwałe. Zostało to zresztą stwierdzone doświadczalnie, te ostatnie bowiem już w temp. 200—280° rozpadają się na swoje składniki. Oddzielenie aminów trzeciorzędowych od drugorzędowych i pierwszorzędowych przeprowadza się w ten sposób, że mieszaninę aminów traktuje się nadmiarem eterowego roztworu CH_3MgJ, eter odparowuje się i pozostałość podgrzewa do 200—280°. Aminy trzeciorzędowe przytem ulatniają się, a z pozostałości można wydzielić aminy drugorzędowe i pierwszorzędowe za pomocą NaOH. *rp.*

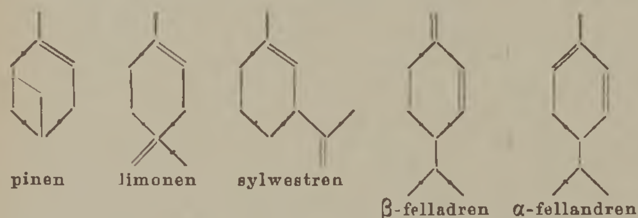
Redukcje elektrochemiczne. H. J. Backer. (*Rec. trav. chim.* Pays-Bas **31**, 1). Backer badał elektrochemiczną redukcję estrów metylowego i etylowego kwasu nitroaminomrówkowego i mocznika. Elektroredukcja estru metylowego kwasu $NO_2NH.CO_2.CH_3$ w roztworze sodowym prowadzi do rozpadu tego związku i wytworzenia $NH_2.NH_2$; o ile redukcję przeprowadzamy w roztworze słabym kwasu octowego, to wydajność estru metylowego kwasu hydrazynomrówkowego $NH_2.NH.CO_2CH_3$ jest dobrą (88%) Chlorek $C_2H_6O_2N_2.HCl$ tworzy bezbarwne kryształy. Połączenie z aldehydem kwasu benzoesowego $C_6H_5.CH:N.NH.CO_2.CH_3$ tworzy z rozcieńczonego alkoholu również bezbarwne igły, o p. t. 147°, prawie nierozp. w wodzie, rozp. w alkoholu i eterze. Para-nitrobenzalowe połączenie $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CO_2.CH_3$ daje z alkoholu blado-żółte igły, o p. t. 212° z wydzieleniem się gazów, prawie nrp. w wodzie, mało w eterze, rozp. w alkoholu i benzolu. Redukcja elektrochemiczna estru etylowego kwasu nitroaminomrówkowego w roztworze kwasu octowego i w obecności octanu sodowego daje ester etylowy kwasu hydrazynomrówkowego $NH_2.NH.CO_2.C_2H_5$). Benzalowe połączenie $C_6H_5CH:N.NH.CO_2C_2H_5$ daje igły z rozcieńczonego alkoholu. Nitromocznik $NO_2NH.CONH_2$ poddany elektrochemicznej redukcji w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego i octowego daje znaczną ilość semikarbazydu $NH_2NH.CO{\cdot}NH_2$(74%).

Otrzymano wreszcie semikarbazon kwasu pyrogronowego, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).COOH$, który tworzy igły z roztworu wodnego, wydzielając równocześnie gazy. Sól potasowa $K.C_4H_6O_3N_3+H_2O$ daje białe igły z rozcieńczonego alkoholu. Sól barowa $Ba(C_4H_6O_3N_3)_2+3H_2O$ tworzy igły z roztworu wodnego. *rp.*

Dekstrynizowanie krochmalu przez suszenie. G. Malfitano i A. Moszkow. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* **154**, 443) Krochmal, nierozpuszczalny w wodzie na zimno, rozpuszcza się w niej, gdy uprzednio został dostatecznie wysuszony nawet w temperaturze zwykłej. Przemianie w stan rozpuszczalny (dekstrynizowaniu) towarzyszy w tym przypadku wystąpienie wody hydratacyjnej, podczas gdy strata wody konstytucyjnej powoduje zmniejszenie się rozpuszczalności. Otrzymuje się większą ilość dekstryny, gdy krochmal suszyć, niż gdy go nagrzejemy z wodą w wyższej temperaturze (100°, 134°). Dekstrynizowanie się jest skutkiem suszenia. W ziarenkach krochmalu woda jest łącznikiem pomiędzy cząsteczkami $C_6H_{10}O_5$. Podczas gdy budowę kryształu glukozy, zawierającego wodę, ująć możemy pod postacią wzoru $n.C_6H_{12}O_6.2H_2O$, typowy wzór cząstek krochmalu naszkicować można w sposób następujący: $\{[(C_6H_{10}O_5.OH)H]_n[(C_6H_{10}O_5.OH)]_nH_{n-1}\}H...$ System wodno-krochmalowy daje więc nam związki złożone, w których $C_6H_{10}O_5$ są grupami cząsteczkowemi, H_2O zaś jest elektrolitem, który je z sobą łączy. Cząsteczki glykoza-woda mogą pojedyńczo istnieć w roztworze i tworzyć kryształy, podczas gdy cząsteczki $C_6H_{10}O_5$ nie są znane, a tylko ziarenka lub związki złożone w następującym szeregu: krochmal, rozpuszczalny krochmal, amylodekstryny, erytrodekstryny, akrodekstryny. Jeżeli więc wydziela się woda, umieszczona pomiędzy cząsteczkami i grupami cząsteczkowemi, wówczas rozkładają się złożone związki te na inne związki o mniejszej cząsteczce, a wprost w wodzie rozpuszczalne. Gdy dekstryny te tworzą się podczas nagrzewania skrobi z wodą, wówczas przebieg reakcji jest zupełnie inny. W tym przypadku rozpadają się ziarenka, t. j. rozkładają się związki złożone wskutek jonizacji jednej części cząsteczki wody, umieszczonej pomiędzy cząsteczkami, i wydzielają się mniejsze grupy lub dekstryny. Rezultat przeto jest ten sam, lecz zachodzi on mniej intensywnie. *e.*

Znaczenie metody absorbcyjnej dla chemji terpenów. A. Hantzsch, (*Ber. d. deut. chem. Gesel.* 45, 553). Na szeregu przykładów dowodzi Hantzsch, że terpeny, które tylko trudno jest otrzymać w stanie czystym, najlepiej badane być mogą na czystość za pomocą absorbcji ultrafioletowej i najlepiej dają się scharakteryzować. W tej dziedzinie metoda absorbcyjna jest pewniejszą i prostszą, niż metoda refrakcyjna. Jak to wykazuje metoda absorbcyjna, terpeny, nie posiadające zupełnie ścisłego punktu wrzenia, nie są czyste; widma pozafioletowe frakcji poszczególnych różnią się nieraz dość znacznie od siebie. Najlepiej oczyścić można terpeny drogą frakcjonowania w kolbce Claisena w prądzie CO_2 pod ciśnieniem 10—15 mm. Oryginalnem i dotychczas niewytłomaczonem zjawiskiem jest to, że wszystkie badane roztwory terpenów i kamfor nie podlegają ściśle prawu Beera, lecz że absorbcja równocząsteczkowych roztworów wraz ze wzrastającem rozcieńczeniem wzrastała nieznacznie. Czułość metody absorbcyjnej polega na tem, że frakcje próżniowe, różniące się od siebie o $^1/_{10}{}^0$, wykazywały znacz-

ną różnicę w postaci i stanowisku krzywej absorbcji, a mianowicie w sensie zmniejszenia się absorbcji wraz ze wzrostem czystości terpenów. Optyczne antypody absorbują identycznie. Pasmo l. lawinolu jest identyczne z krzywą d. kamfory. Absorbcja dla α-pinenu, d-limonenu, sylwestrenu, l-α-fellandrenu i β-fellandrenu wzrasta wraz z blizkością wiązań podwójnych, a mianowicie w następującem porządku:



Jeżeli oba wiązania podwójne z sobą sąsiadują, wówczas absorbcja dosięga swego *maximum*; przytem sąsiedztwo po za pierścieniem posiada wpływ mniejszy, niż sąsiedztwo wewnątrz pierścienia. Limonen jest tem czystszy, im słabiej absorbuje. Trudno dający się oczyścić dwupenten wykazuje jeszcze większe różnice krzywych absorbcyjnych, niż limoneny. Pogląd Wallacha, dający się streścić w tem, że dwupenten jest nieczystym, inaktywnym limonenem, znajduje potwierdzenie w metodzie absorbcyjnej na tyle, że krzywe dwupentenów zbliżają się wraz z wzrastającą czystością do krzywych limonenów. W każdym razie wszystkie gatunki dwupentenów absorbują o wiele mocniej i różnorodniej, są więc niewątpliwie jeszcze mocno zanieczyszczone; jako źródło tego zanieczyszczenia należy wykluczyć cineol i cymol. Badania dwu próbek karyofyllenu potwierdziły niedostateczną czystość przetworu tego. Ten sesquiterpen zachowuje się optycznie w bardziej skomplikowany sposób, niż pozornie równomiernie absorbujące monoterpeny. *w.*

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Przemysł chemiczny we Włoszech.

Przemysł chemiczny we Włoszech do niedawna nie był zgoła rozwinięty. Brak fabryk wogóle tamował i rozwój przemysłu chemicznego, który nie mając zbytu dla swych produktów w miejscu, nie mógł być na większą skalę, a więc korzystnie prowadzony. Oprócz tego w przemyśle chemicznym, w przeciwieństwie do innych gałęzi, kapitał i praca ma drugorzędne zaledwie znaczenie. Najważniejszą bodaj rzeczą dla pomyślnego rozwoju fabrykacyi jest doskonałe tak teoretyczne, jak i praktyczne ogarnięcie całości produkcyi przez kierownika. Bez umiejętności należytego orjentowania się i niezwłocznego wprowadzania wszelkich udoskonaleń, obniżających choć w niewielkim stopniu cenę produktów, pomyślny rozwój fabrykacyi nie jest możliwy. Jaskrawo dowiódł tego upadek fabryki chiny w Lombardyi, jednej z najlepszych pod względem urządzenia, zasobów i czystości otrzymywanych produktów,

Stopniowo jednak przemysł włoski dzięki poparciu przez rząd przedsiębiorstw zakładanych przez obcokrajowców oraz uporządkowania systemu ceł ochronnych i protekcyjnych, wszedł na drogę pomyślnego rozwoju. Obecnie na wymienienie zasługują następujące gałęzie przemysłu włoskiego:

Produkcya naturalnej siarki, jednej z podstaw dawnego przemysłu włoskiego, niewielkie już posiada obecnie znaczenie. Z jednej strony wpłynęło na to otrzymywanie siarki z siarczków metalowych, jako produkt uboczny w gazowniach i fabrykach sody, z drugiej zaś zmniejszenie się zapotrzebowania, dawniej tak wielkiego do wyrobu prochu strzelniczego i kwasu siarczanego. Użycie kwasu bornego i jego związków wciąż wzrasta, nie tylko w medycynie, lecz również w farbiarniach, hutach szklanych, i przędzalniach, to też fabrykacya ta spoczywa na trwałych podstawach. Fabrykacya ałunu jest poważnie zagrożona przez współzawodnictwo siarczanu glinowego i ogranicza się do jednego zakładu w Civita Vecchia. Produktów mineralnych i metalurgicznych sprzedano w r. 1860 za 60,000 lirów. Cyfra ta powiększyła się przez eksploatacyę rtęci, miedzi (20,000 ton) oraz ołowiu (25,000 ton).

Obecna produkcya metalurgiczna wynosi: żelaza 500,000 ton i stali 600,000 ton. W związku z niemi rozwinęła się produkcya cyanków. W związku z rozwojem kopalń i budową portów, oraz dróg żelaznych rozwinęła się produkcya materyałów wybuchowych, wynosząca obecnie: 24,000 *q*. (kwintal=50 k-lo) prochu strzelniczego, 8,500 *q*. dynamitu i po 11 tysięcy *q*. bawełny strzelniczej, solenitu, balistitu i siluritu. Fabrykacya zapałek rozwinęła się tak szybko, iż w r. 1909 wywieziono 200,000 k-lo.

Pierwsza fabryka superfosfatów Curlettiego musiała w r. 1867 przenieść się do Marsylyi, nie znajdując we Włoszech zbytu dla swoich produktów; obecnie prosperuje dobrze 117 takich fabryk z produkcyą roczną około 10 miljonów *q*. Fabrykacya kleju z powodu obcej konkurencyi nie znalazła tu pola do rozwoju. Tak samo rzecz się ma i z żelatyną. Nawozy azotowe w postaci soli amonowych otrzymują się w gazowniach, przy fabrykacyi kwasu bornego i suchej destylacyi węgla kamiennego. W Legnano fabrykują metodą elektrochemiczną kwas azotowy i związki tegoż. Tlen otrzymywany jest przy fabrykacyi wapniocyanamidu. Istnieją też poważne zakłady otrzymujące tlen i wodór przez elekrolizę wody. W znacznych ilościach produkują tu bezwodnik węglowy i chlor, jako produkt uboczny przy elektrochemicznej fabrykacyi sody.

Sodę produkują dwa zakłady sposobem elektrochemicznym; w sumie produkują one 82,000 *q*. sody i ubocznie 600 *q*. eteru płynnego oraz 100,000 *q*. chlorku wapnia na użytek fabryk włoskich. Konsumcya tych ostatnich reguluje produkcyę sody, której ilość nie może być zwiększona, dopóki obecne produkty nie zostaną zużyte.

W danej chwili znajduje się we Włoszech 35 cukrowni, przerabiających buraki z 50,000 hektarów. Cukrownictwo, powstałe we Włoszech dzięki przedsiębiorstwom obcokrajowym, obecnie unarodowiło się zupełnie, robiąc tak szybkie postępy, iż Włochy mogą się już obyć bez obcego cukru. W związku z rozwojem cukrownictwa zauważyć można wzrost racyonalnej kultury ziemi, jako pośredni wynik hodowli buraków z niezbędnością użycia nawozów sztucznych. 14 fabryk dostarcza około 55 tys *q*. glukozy. Pierwsza gorzelnia włoska założona w r. 1850 w Medyolanie czas dłuższy wegetowała licho. W r. 1879 nader dodatnio oddziałało tu zastosowanie cła ochronnego. Cło te ustanowione w r. 1880 na 30 L., dosięga obecnie 270 L. Prawo włoskie ustanawia podział gorzelni na 2 kategorye: do pierwszej należą zakłady większe z zastosowaniem wszelkich ulepszeń technicznych, przerabiające produkty mączne, odpadki cukrownicze i sok winogronowy. Do drugiej—małe destylownie rolnicze dobywające alkohol z miodu, wina i owoców. Konsumcya spirytusu skażonego, wprowadzonego w r. 1903 dosięga obecnie kolosalnej liczby 300,000 hektolitrów. Kwas winowy o ilości około 36,000 *q*, produkuje się prawie wyłącznie na eksport. Największa fabryka—Appula, wyrabia 30,000 *q*. Kwas cytrynowy produkuje się w bardzo małej ilości, głównie z powodu drożyzny opału, natomiast produkcya cytrynianu wapniowego prowadzi się już na poważną skalę.

Pomimo doskonałych warunków klimatycznych, sprzyjających hodowli kwiatów, produkcya essencyi kwiatowych na razie nie jest znaczną we Włoszech. Natomiast fabrykacya mydła rozwija się szybko, zatrudniając około 800 fabryk. W ostatnich czasach powstały fabryki świec stearynowych i gliceryny.

Pomimo, iż pierwsza fabryka papieru z gałganów powstała we Włoszech, przemysł ten jednak rozwinął się tam do-

piero po zjednoczeniu królestwa, dochodząc obecnie do produkcji 2 miljonów q. Rozpoczęta niedawno hodowla topoli powię kszy jeszcze fabrykacyę tego niezbędnego artykułu. Fabryk jedwabiu sztucznego we Włoszech jest 3; widzimy tam również fabryki kollodium, błonek kinematograficznych i sztucznej skóry. Produkcya skóry wyprawionej wynosząca w. r. 1868 143,000 q. doszła obecnie do ½ miljona q. wartości 350 miljonów lirów.

Przemysł wyciągów garbnikowych i barwników powstał niedawno wskutek nowych udoskonaleń w garbarstwie. Obecnie przybrał on poważne rozmiary, opierając się na przeróbce kasztanów dębów i kwebracho.

Równie szybko wzrasta fabrykacya farb malarskich i barwników do użytku przemysłu włóknistego.

Fabryki wyrabiające produkty chemiczne znajdują się w Medyolanie (Erba); Neapolu (Imbert); Florencyi (Pegna) i t. d. Przemysł ten jest na drodze pomyślnego rozwoju. Również nie dają się Włochy wyprzedzić, pomimo niezbyt sprzyjających warunków, na polu fabrykacyi wyrobów gumowych i kauczukowych; nie tylko nie płacą one za przywóz tych artykułów, lecz w niektórych gałęziach przodują narodom innym. Naprzykład zakład Pirelli w Medyolanie jest pierwszym w Europie pod względem wyrobu kabli, przewodników elektrycznych i t. d Z powyższego wynika według prof. Körnera, z którego pracy. (opublikowanej w R. Acad. d. Linc. d. Rom.) czerpiemy powyższe dane, że Włochy w ostatnich latach weszły na drogę prawidłowego rozwoju przemysłu chemicznego, i że w niedalekiej przyszłości zajmą na rynkach zbytu pierwszorzędne miejsce.

Ch.

Produkcja i spożycie metalów w Państwie Rosyjskiem.

Produkcja miedzi wzrasta stale poczynając od 70 lat ub. stulecia; od 1901—1910 r. wzmaga się jednocześnie też stosunkowo w porównaniu z produkcją wszechświatową: w 1901 r. przy 8.100 t. — stanowi 1,51% produkcji wszechświatowej, a w 1910 przy 22.600 t. — już 2,65%; w ciągu tego dziesięciolecia produkcja podwyższyła się więc o 178%. Zapotrzebowanie jest zbyt wielkie, aby przywóz mógł ustać prędko, jednakże w porównaniu z ubiegłemi latami widocznie się zmniejszył. A mianowicie obrót miedzi wynosił:

Rok.	Spożycie w tonach.	Przywóz.	Wywóz.
1901	19.296	11.196	—
1904	31.470	20.670	—
1909	21.650	3.784	534
1910	29.100	7.100	600

W roku 1906 powstały w Rosji dwie fabryki miedzi elektrolitycznej.

Przeciętnie roczna produkcja ołowiu od 1891—1900 r. wynosiła 32 tys. pudów i od 1901—1910 r. 29 tys. pud., produkcja cynku wynosiła zaś 332 tys. p. i 544 tys. pudów. Ilość produkowanegó ołowiu zmniejszyła się więc nieco w ostatnim dziesięcioleciu, a cynku wzmogła się, ale w mniejszym stopniu, niż to miało miejsce z miedzią. Obrót więc ołowiu wynosił:

Rok.	Produkcja wszechśw. w tonach.	Prod. Państwa Rosyjs. w tonach.	% udział Państwa Ros.
1901	860.500	170	0,02
1904	970.300	100	0,01
1906	984.100	1.030	0,10
1909	1.085.600	7 900	0,07
1910	1.132.900	1.200	0,11

Obrót cynku zaś wynosił:

1901 r.	507.100	6.030	1,18
1904 „	629.300	10.600	1,68
1906 „	705.200	9.600	1,36
1909 „	798.900	7 900	0,99
1910 „	822.900	8.600	1,04

Z powyższych tablic widzimy, że podczas gdy produkcja cynku utrzymuje się prawie stale na tej samej wysokości, produkcja ołowiu ulega znacznym wahaniom. Przyczynę tego łatwo odszukać. Ołów w Państwie otrzymują w postaci drugorzędnego produktu przy wypławianiu srebra z rud srebrno ołowianych dlatego też wyrób ołowiu koncentrować się musi w tych okręgach, które srebro produkują. Pierwsze miejsce zajmuje Syberja wraz z posiadłościami środkowo-azjatyckimi, następnie Kaukaz. Królestwo dostarcza niewiele ołowiu; otrzymuje się on u nas w postaci błyszczu przy wzbogacaniu rud cynkowych. Rudy cynkowe mamy w gub. Kieleckiej, a przeróbce podlegają w hutach gub. Piotrkowskiej (w Będzińskim, „Konstantyn" i „Paulina"). Od lat kilku cynk wydobywać zaczęto w okręgu Nadmorskim. W r. 1908 w gub. Kieleckiej wydobyto rudy cynkowej 3.973.839 pudów, na Kaukazie — 1.200 pudów i w okręgu Nadmorskim 504 tys. p. — ogółem 4.479 039 pudów. W 1909 r. produkcja cynku u nas silnie się obniżyła, a mianowicie do 484.745 pudów i stale się obniża

Produkcja obydwu metali nie zadawala zapotrzebowania i przywóz stale wzrasta.

Ołów.

Rok.	Spożyto	Pudów	w sumie rb.
1901	2.385.000	2.375 000	5.489.000
1904	2.478.000	2.472.000	4.600.000
1906	1.439 000	1.377.000	3.465.000
1909	2.359.000	2.310 000	6.040.000
1910	3.012.000	3.010.000	6.411.000

Cynk.

1901	1.153.000	780.000	2.382.000
1904	1.402.000	754.000	2.496.000
1906	1.201.000	585.000	1.362.000
1909	1.124.000	697.000	2.493.000
1910	1.496 000	1.013.000	3.787.000

Przeciętne zapotrzebowanie roczne ołowiu w ciągu dziesięciolecia 1901—1910 wynosiło 2523 tys. pudów; przeciętny przywóz 2.490 tys. p. czyli 98.7% przeciętnego zapotrzebowania; dla cynku mamy odpowiednio 1.222 tys. pud., 675 tys. p. i 55,2%. Produkcja ołowiu w ten sposób zaspakaja średnio tylko około 1,3% aktualnej potrzeby.

Glinu, niklu i cyny nie wyrabia się wcale w Państwie Rosyjskiem i całe zapotrzebowanie zaspakaja przywóz (w Finlandji, w Pitkarantach, dobywają nieznaczne ilości cyny). Średni roczny przywóz (i spożycie) glinu w okresie 1900—1910 wynosiło 46 tys. pud. w sumie rb. 945 tys.; niklu 28 tys. p. za 745 tys. rb.; cyny 299 tys. pud. za 6.397 tys. rb.

Rud niklowych nie spotyka się w Państwie Rosyjskiem, całkowita produkcja wszechświatowa skupia się prawie wyłącznie na pokładach kanadyjskich i rudach Nowej Kaledonji. Niewielkie ilości dobywają w Niemczech, Norwegji i Stanach Zjednoczonych; wypławiony metal w Europie pochodzi głównie z rud Nowej Kaledonji, w Rosji jednak korzystne wypławianie niklu jest nie możliwe.

Pokłady glinu, czyli zwykle siarczanu glinu, rozpowszechnione są dość szeroko, ale sposób otrzymywania metalu z rudy wymaga zastosowania znacznej energji i wkładu wielkich kapitałów w urządzenia techniczne. Tymczasem stosunkowo niskie ceny glinu nie przyczyniają się zupełnie do powstania obecnie tego przemysłu. Co innego jest z cyną. Rudy cynowe znajdują się we Wschodniej Syberji i na Ałtaju, to też powstanie tego przemysłu, przy takim znacznym zapotrzebowaniu, jak powyżej podano, uważać można nie tylko za potrzebne, ale i za zupełnie możliwe.

Cały przemysł tych metali charakteryzuje niestałość, ciągłe wahania się cen. Ceny na metale, za wyjątkiem glinu i niklu, normuje i ustala londyńskie Metal Exchange, a ceny w Rosji ściśle zmieniają się wraz z tamtymi. Poniższa tabela wykazuje wahania średnich rocznych cen w przeciągu lat dziesięciu.

ROK.	GLIN cena w markach za klg.	NIKIEL cena w markach za klg.	CYNA cena w funt. sterl. za angiels. ton.	OŁÓW cena w funt. sterl. za angiels. ton.	CYNK cena w funt. sterl. za angiels. ton.
1901	2.—— .—	2.90—3.20	118.12.8	12.14. 1	17. 0. 7
1902	2.25 -2 50	2.90—3.50	120.14.5	11. 5. 3	18. 0.11
1903	2.25—2.50	3.00—3.75	127. 6.5	11.14. 4	20.19. 5
1904	2.25—2.50	3.00—3.75	126.14.8	12. 2.10	22.11.10
1905	3.25—3.75	3.00—3.75	143. 1.8	13.17. 7	25. 7. 7
1906	3.25—3 75	3.00—4.00	180.12.1	18. 4. 1	27. 1. 5
1907	3.25—4.00	3.20—3.75	172.12.9	19.12. 5	23.16. 9
1908	1.30—2.00	3.00—3 50	133. 2.6	13.14 9	20. 3 5 1/2
1909	1.25—1.50	3.00—3 50	134.15.6	13. 6.1/2	22. 3.—
1910	1.30—1.60	3.00—3.50	155 6.2	13. 3.—	23.—.—

R.

Przywóz i wywóz przetworów chemicznych w r. 1911 w Austro-Węgrzech.

Nazwa towaru.	*Przywóz* w 100 klgr.	*Wywóz* w 100 klgr.
Płynny kwas fosforowy	150	4
Kwas solny	6 118	58.336
„ azotowy	269	10.468
„ siarkowy	265.298	118.221
„ „ dymiący	1.000	2.822
„ borowy surowy	717	667
„ „ rafinowany	3.690	59
„ szczawiowy	1.544	9
„ octowy surowy	67	80
„ fluorowodorowy	24	164
„ winowy	428	6.849
„ cytrynowy	147	214
Potaż gryzący	40	4 619
Soda gryząca	2.966	141
Ług potasowy	483	5
„ sodowy	52	39
Wodorotlenek baru	444	—.—
Magnezja palona	19.032	755
Dwutlenek baru	1.064	—.—
Arszenik	2.499	20
Biel cynkowa	4.705	46.390
Glejta ołowiana	2.993	114
Minja	6.220	242
Kwas węglowy płynny	853	784
Woda amoniakalna	5.532	188
Salmjak	2.251	926
Amoniak płynny	347	1.250
Woda utleniona	132	1.704
Popiół cynowy	127	592
Sól glauberska	108 416	26.742
Kamień winny	506	3.638
Boraks surowy	39.664	24
Soda	2.973	13.295
Soda kalcynowana	3.375	11.433
Płynne szkło wodne	1.069	2.172
Siarczan amonu	80	200.267
Chrowodorek amonu	9.041	80
Dwuwęglan sodu i potasu	1 627	159
Boraks oczyszczony	1.930	26
Siarczyn, dwusiarcz., podsiarczyn s.	6.404	414
Azotyn sodowy	595	1.168
Manganian i nadmanganian s. i p.	40	17.910
Szczawian potasu	606	3
Kamień winny oczyszczony	1,030	314
Węglan amonu	794	18
Chromian potasu i sodu	547	13
Octan potasu i sodu	106	—.—
Żelazo i żelazicyanki	127	263
Chloran potasu i sodu	7.428	635
Siarczan „ „	81	2.965
Fosforan sodowy	600	10
Siarczan i azotan amonu	3.972	1
Cytrynian i winian wapnia	5.666	21
Chlorek magnezowy	71.437	403
Węglan i wodorotlenek strontu	3.529	—.—
Chlorek wapnia nieoczyszczony	2.455	1.902
Siarczek baru „	456	——
Węglan baru	9.983	3
Chlorek bielący	31.308	11.750
Biel barowa	505	119
Sól gorzka	1.881	445
Węglan i fosforan wapnia	474	4.697
Węglik wapnia	38	117 237
Chlorek barowy	26	37.414
Azotan barowy	104	918
Zaprawy żelazne	1,199	40
Siarczan żelazowy	657	21.232
Ałun	3.752	1,569
Sole glinu	13.170	158
Siarczan niklu	909	100
„ miedzi	65.879	145
„ cynku	489	46
Biel ołowiana	1.083	348
Przetwory cynowe	1.249	5
Cukier i ocet ołowiowy	1.606	6
Chlorek cynku	253	240
Litopon	1.869	5.726
Siarczek węgla	312	2
Siarczek arsenu	953	112
Glyceryna nieoczyszczona	7.103	9.844
„ oczyszczona	1.124	3,076
Olej anilinowy	3.334	28
Nitrobenzol	1.524	—.—
Antracen	—.—	400
Naftalina	934	6.245
Fenol surowy	117	13.823
Sól anilinowa	4.884	1
Zasady pirydynowe	2	198
Kreolina, lyzol i t. p.	820	947
Klej	12.348	55.844
Kazeina	2.252	8
Superfosfat	621.844	39 068
Surogaty mydła	987	71
Kollodium. Chloroform	354	127
Alkohol metylowy	38	49.307
Aceton	19	13.389
Stęż. kwas octowy	112	11.614
Eter etylowy	58	2.347
Chinina	68	2
Czysty fenol	110	676
Chemiczne przetwory	30.217	37.607
Tanina, kw. galasowy	1.546	115
Lakiery, pokosty	9.498	2,906
Alizaryna, indygo	18.891	5.181
Barwniki	56.763	2.479
Produkty such. dest. węgla	817	1,693
Ultramaryna	1,307	10.895
Farby	14.538	3.778
Atrament	166	6.913
Lak	73	228
Gotowe leki	6.409	4.829
Esencje aromatyczne	416	171
Środki kosmetyczne	2.484	1.325
Świece i t. p.	230	4.298
Mydła zwykłe	8,046	5,032
„ toaletowe i t. p.	2.708	9,783
Zapałki	571	89,825

Przemysł papierniczy w Królestwie Polskiem.

Większych papierni w Królestwie jest 9, a mianowicie: Najstarsza w całem państwie „Mirkowska fabryka papieru", zatrudniająca 1500 robotników, posiadająca 7 maszyn, 2 kadzie czerpalne i produkująca za 3,000,000 rb. rocznie; „Akc. Tow. R. Saenger w Pabjanicach", zatrudniająca 500 robotników, posiadająca 2 maszyny i produkująca za 2,000,000 rb. rocznie; Oscar Saenger we Włocławku — 250 robotników — 2 maszyny — produkcja 800,000 rb.; „Akc. Tow. Steinhagen, Wehr i S-ka" — 200 robotników — 2 maszyny — produkcja 1,000,000 rb.; „Akc. Tow. Ginsberg i Kohn w Częstochowie" — 220 robotników — 2 maszyny — produkcja 750,000 rb.; „Klucze" Mauvego — 135 robotników — 1 maszyna — produkcja 450,000 rb.; Fabryka H. Rogozińskiego i S-ki w Mokotowie, dzierżawiona od zarządu więzień — 250 robotników — 1 maszyna — produkcja 400,000 rb; „Lamprecht i S-ka w Sosnowicach" 100 robotników, 1 maszyna — 120,000 rb. produkcji; S. A. Moes w Pilicy — 450 robotników — 3 maszyny — produkcja 1,200,000 rb.

Ogółem 9 naszych fabryk papierniczych posiada przeszło 3,600 robotników, 21 maszyn i produkuje papieru na sumę około 10 mil. rb. Poza tem jest 6—8 fabryczek drobnych, pracujących na małych spadkach wód, o ile jest woda.

Zapotrzebowanie rynku miejscowego pochłania od 25 do 40% produkcji. Pozostałość idzie do Cesarstwa i na dalsze rynki. Natomiast Królestwo Polskie sprowadza znaczną ilość (szczególnie tańszych) gatunków papieru z Finlandji i z Litwy. Pewna ilość luksusowych gatunków sprowadzana jest również z zagranicy. Nasz przemysł papierniczy pracuje w trudnych bardzo warunkach.

Przedewszystkiem odbija się na nim w sposób ujemny wadliwie stosowany przez rząd system protekcyjny, obciążone są bowiem cłem mniejszem wyroby gotowe, niż używane do przerobu surowce i półfabrykaty.

Dalej w sposób bardzo szkodliwy wpływa polityka taryfowa, stosowana przez Ministerjum komunikacji: np. przewóz papieru z Warszawy do Odesy koleją kosztuje z górą 40 kop. od puda, podczas gdy przewóz morzem (dookoła Europy) do Odesy kosztuje o połowę taniej.

Wreszcie uciążliwy jest bardzo fiskalizm skarbu: dość powiedzieć, że akcyza na bibułkę w gilzach wynosi 150% w stosunku do wartości bibułki, a 40—60% w stosunku do wartości gotowych gilz!

Jeszcze wyższa jest akcyza od bibułki w arkusikach, wynosi bowiem 300% w stosunku do wartości samej bibułki, a 1000 w stosunku do wartości gotowych książeczek.

Nie małą też rolę odgrywa ogólny nizki poziom kultury w kraju i słaby rozwój ekonomiczny.

Dla zilustrowania tego twierdzenia weźmy artykuł tak niezbędny w papiernictwie, jak szmaty.

Szmaty muszą być koniecznie używane do lepszych gatunków papieru (bibułka do papierosów np. może być tylko ze szmat robiona). Wszystkie papiernie potrzebują szmat w znacznej ilości, a tymczasem kraj nasz wcale nie posiada sortowni szmat. Sortować szmaty (bo nie wszystkie nadają się do przerobu na papier) musi sama fabryka. Papiernie wprowadziły wymianę szmat, ale utrudnia ją niesłychany w naszym kraju brak komunikacji tak kolejowych, jak wodnych.

Wszystkie te — ogólnopaństwowe i lokalne — braki składają się na to, że chociaż zamówień jest dużo i fabryki papieru pracują całą zdolnością wytwórczą, to jednak kapitały włożone w papiernie procentują słabo, przeciętnie dają od 3 do 4%, a więc więcej niż 2 razy mniej od tego, co daje tak pewna lokata, jak jak kamienica dochodowa.

Nagół jednak — mimo ciężkich warunków — przemysł papierniczy rozwija się i doskonali, czego objawem pocieszającym jest wzrastająca specjalizacja.

(Podł. art. w „Przem. Kraj.").

Krochmalnictwo w Król. Polskiem.

Krochmalni w r. 1902 było u nas 18, produkujących 250.000 pudów krochmalu rocznie. Od paru lat w Królestwie rozpoczęła się forsowna budowa krochmalni, tak że liczba ich przewyższa 50, które w r. 1910/11 wyrobiły 1.000.000 — 1.200.000 pudów krochmalu. Nieurodzaj w r. 1911 i odtwarcie granicy pruskiej spowodowały zmniejszenie produkcji do 500—600.000 pudów; niektóre krochmalnie wcale kampanji nie zaczynały. Główną przyczyną słabości naszych krochmalni było panowanie na naszym rynku pośredników, oraz nieznajomość języka i stosunków handlowych angielskich, a więc niemożliwość pozyskania jedynego poważnego rynku zbytu, jakim jest Anglja. Lecz od maja r. 1911 zawiązała się spółka p. f. „Spółka producentów krochmalu J. Wilski, K. Arkuszewski i S-ka". Przystąpiło do niej około 50-iu uczestników z Polski i Litwy, reprezentujących około 750 000 pud. rocznej produkcji; obecnie już firma funkcjonuje od paru miesięcy.

Rynek nasz musi się liczyć z konkurencją Rosji, skąd krochmal, choć w gatunku niższym, dochodzi jednak do nas i obniża ceny. Od konkurencji niemieckiej chroni nas cło (90 kop. od puda). Główny nasz rynek zbytu Łódź pochłania około 150.000 pud. rocznie. Cena w Łodzi wynosi 1.50 — 1.60 za pud

Zadaniem obecnem Spółki producentów krochmalu jest wywóz do Anglji, Francji, Włoch i Hiszpanji. Ceny, które można osiągnąć w Anglji, wynosiły loco Warszawa, 1.80—85, obecnie spadły nieco i wynoszą 1.70—1.75. Trudność pewną stanowią worki: u nas ładują w worki 5 pudowe, czyli 82 kg.; za granicą żądają worków wagi 100 kg. Worki powinny być nowe, co podnosi koszt własny towaru.

Rynek rumuński.

Według danych za rok 1910, wywóz rumuński wyraża się cyfrą 4 458,629 tonn, wartości 603,650,797 franków, przywóz zaś— 770,396 tonn, wartości 410,912,025 franków. Głównymi dostawcami wyrobów przemysłu fabrycznego dla Rumunji są Niemcy i Austrja. Rosja stoi na dalszym planie, zajmuje bowiem dopiero 8-e miejsce w szeregu krajów, zbywających swe wyroby do Rumunji. Do Rumunji przychodzą: metale i wyroby metalowe na sumę 98,971,773 franków (w tem udział Niemiec 45,913,155 fr. i Austrji 21,844,083 fr.), tkaniny roślinne na sumę 66,185,245 fr. (Anglja 20,777,694 fr.), tkaniny wełniane—36,245,679 fr. (Niemcy 15,796.377 fr.), maszyny — 39,219,227 fr. (Niemcy 22,338,465 fr i Austrja 8,403,347 fr.). Udział Rosji w Handlu z Rumunją wyraża się ogółem cyfrą 11,649,525 fr. Dobre widoki rozwoju przedstawia handel manufakturą, zwłaszcza bawełnianą. W roku 1910 obroty tymi towarami wzrosły do 457,429 franków, czyli o 53%, gdy w tym samym czasie przywóz z Anglji zmniejszył się, a z Austro-Węgier podniósł się tylko o 11%. Pewną przeszkodą w handlu wyrobami manufakturowemi jest niestosowanie się wytwórców rosyjskich do przyjętych norm i zwyczajów miejscowych. Tak naprzykład: rynek tutejszy żąda, by materjały miały 70—75 centymetrów szerokości, tymczasem materjały rosyjskiego pochodzenia mają zwykle szerokość 60—64 centymetrów.

Towary suk enne i półwełniane ze względu na zbyt wysoką cenę popytem w Rumunji się nie cieszą.

Jakkolwiek Rumunja potrzebuje dość dużo wyrobów porcelanowych, fajansowych i szklanych, ten przedmiot nie da się przywozić z głębi Rosji z przyczyn następujących. Cło wwozowe jest pobierane nie od towaru netto, lecz wraz z opakowaniem; firmy zagraniczne radzą sobie zatem w ten sposób, że wysyłają towar bez opakowania, a ładują wprost do wagonów wyłożonych słomą. Producenci z Rosji nie mogliby tego robić, gdyż wagon taki mógłby dojść tylko do Jass, t. j. do punktu, w którym się kończy rosyjska linja szerokotorowa i towar zatem musiałby następnie być przeładowany na tor wązki, co niepomiernie zwiększałoby wydatki.

Import świec do Tunetanji.

W r. 1910 pomimo wzmożonego przywozu nafty do Tunetanji, i pomimo znacznego rozwoju przemysłu gazowego, import

świec wynosił 52.5000 kg. w cenie 400.000 franków. Francja dostarczyła świec za 210.000 franków, Belgja za 121.000 fr., Austro-Węgry za 31.000 fr., Anglja za 20.000 fr., Niemcy za 8.000 fr., Włochy za 5.000 f. i Hollandja za 4.000 fr. Niezależnie od pochodzenia świece opłacają cła 8% od wartości towaru. Cena 100 kg. brutto w paczkach po 50 kg. wynosi obecnie 72—75 fr. Przed kilkoma laty płacono jeszcze 80—82 fr. Gatunek gorszy dostarczany bywa w paczkach po 400 fr., tara 100 f.

Zaleca się przy wywozie do Tunetanji nie umieszczać wyłącznie napisów francuskich, lecz i arabskie i wogóle w opakowaniu kierować się gustem wschodnim. Dotychczas używano przeważnie świec stearynowych, podczas gdy świece parafinowe są mało w użyciu.

Przemysł chemiczny w Japonji.

Znaczny rozwój przemysłu chemicznego w Japonji stale potęguje produkcję krajową, zmniejsza zaś import z krajów obcych. Ostatnia urzędowa statystyka, dotycząca r. 1909 wykazuje, że już wówczas przemysł chemiczny w Japonji w gałęziach poszczególnych odgrywał dość poważną rolę. Statystyka, którą omówimy tu, nie podaje produkcji krajowej pod względem ilości wyprodukowanego towaru, lecz pod względem wartości.

Cyfry, przytoczone poniżej, oznaczają wartość produkcji w 1000 jen (t. j. mniej więcej w tysiącach rubli).

W r. 1909 w Japonji wyprodukowano: kwasu siarkowego za 1619, kwasu solnego 101, kwasu azotowego 185, soli glauberskiej 17, sody 62, sody żrącej 405, jodu 242, jodku potasu 475, chlorku potasu 38, ałunu 237, siarczanu amonowego 113, chlorku wapnia 828.

Większość wszakże materjałów surowych, niezbędnych do wyrobu produktów, wyszczególnionych wyżej, sprowadzanych jest z zagranicy.

Towarzystwa akcyjne i tow z ogran. poręką w Niemczech, w r. 1911.

W r. 1911 czynnych było w Niemczech 5340 towarzystw akcyjnych, rozporządzających kapitałem 16.103.943.000 marek, czyli o 45 towarzystw więcej, niż w roku poprzednim. Zlikwidowanych zostało 303 towarzystw akcyjnych, rozporządzających kapitałem 329.533.000 marek; zbankrutowało towarzystw 77 (w roku poprzednim 76), 31 towarzystw czynności swe zawiesiło, nie likwidując wszakże interesów swych. Nowych towarzystw założono 169 z kapitałem 235.829.000 marek, w pośród których 4 o kapitale 1.405.000 marek przypadają na przemysł chemiczny.

Jedno jedyne towarzystwo akcyjne z dziedziny przemysłu chemicznego zostało zlikwidowane (kapitał 220.000 marek), nie zbankrutowało zaś i nie zawiesiło czynności swych żadne. W 16 przypadkach kapitał podnoszono, w 3 tylko kapitał zmniejszono. Ogółem suma kapitału, zaobsorbowanego przez tow. akc. w przemyśle chemicznym wzrosła o 18.175.000 marek.

Jedno nowe towarzystwo zajęło się przemysłem mydeł, olejów, lakierów, ubocznych produktów eksploatacji leśnej (kapitał 4 miljony marek); zlikwidowano zaś w tej dziedzinie jedno towarzystwo (125.000 m.); jedna firma zbankrutowała (80.000 m.); i 2 towarzystwa rozwiązano (150.000 m.); ubyło więc w tej dziedzinie 3 towarzystwa, lecz kapitał wzrósł o 3,6 miljonów marek.

Towarzystw z ograniczoną poręką było w 1911 r. 22.179, rozporządzających kapitałem 4.229.464.000 marek (w r. 1910 — 19.650 tow. o kapitale 3.880.676.000 mar.).

Nowych towarzystw utworzono 4.051 o kapitale 399.874.000 marek; zlikwidowanych zostało 2.829 towarzystw o kapitale 357.726.000 marek, zbankrutowało 654 towarzystw (w r. 1910 — 574), rozwiązano towarzystw 114 (w r. 1910 — 131).

Z dziedziny przemysłu chemicznego zawiązano świeżo 183 towarzystw o kapitale 2[illegible] 415.000 marek, zlikwidowano 48 firm (kapitał 6.095.000 mar.); 9 firm zbankrutowało (780 000 marek), a 3 firmy rozwiązano. W r. 1911 więc w stosunku do roku poprzedniego poświęciło się przemysłowi chemicznemu o 123 towarzystw z ograniczoną poręką, więcej.

Rudy promieniotwórcze w Australji.

Pierwsze rudy promieniotwórcze znaleziono w Australji w 1907 roku. W bliskości Olary, 400 kilometrów na północo-zachód Adelaidy przy drodze żelaznej do Brokenhillu wydobyto dużo obiecujące próby materjału, zwanego karnotytem. Najlepszy kamień występował na terenie pagórków, chociaż przeważnie znajdował się na płaszczyznach. Gdy określono charakter rudy, dano jej nazwę radium-hill. Syndykat nabył część dużą obiecującej ziemi, a później utworzył towarzystwo: „Radium Hill Company Limited“ Sydney. Od 2-ch lat Towarzystwo jest czynne, pierwszych 30 ton rudy przesłano do Europy, a gdy po zbadaniu okazały się one dobre wzięto się do roboty bardzo energicznie i wkrótce rozwiązano trudne zadanie oddzielenia karnotytu od pozostałej masy. Główną rolę w całem przedsiębiorstwie gra dyrektor szkoły górniczej w Bairnsdale w Wiktoryi S. Radcliff. Na początku roku 1911 na wniosek Radcliff'a towarzystwo pozostawiło do dalszej przeróbki 31 ton rudy. W październiku 1911 r. S. Radcliff złożył nadzwyczaj ciekawe sprawozdanie na rocznym zebraniu towarzystwa. W sprawozdaniu tem mówi, że pomimo niedostatecznych urządzeń oraz wielu innych trudności przetopiono w ostatnich sześciu miesiącach 25 ton rudy. Przeróbka ta tak daleko posunięta została, że można oczekiwać ze wskazanej ilości rudy wydajności radu o wartości 1800—2500 funtów sterl., to jest 60 do 80 funt sterl. z jednej tony rudy.

Radcliff wynalazł nowy sposób przeróbki rudy z pomocą tej nowej metody można otrzymać oddzielnie: a) siarczan lub bromek uranu, b) tlenek manganu i manganian sodu, c) tlenki ceru, toru, lantanu, dydymu, tantalu i t. d. Sposób ten towarzystwo opatentowało we wszystkich państwach.

Towarzystwo ma nadzieję w pierwszym roku otrzymać minimum 2 gr. bromku radu, które ocenia na 600 000 marek. Oprócz tego otrzymany ubocznie tlenek uranu ocenia na 150,000 marek. Ponieważ koszty należy przyjąć w wysokości 300,000 marek, czysty więc zysk ma wynieść sumę 450,000 marek.

Zapasy rud z południowo-australijskich okolic towarzystwa, nadające się do oddzielania magnetycznego wynoszą conajmniej 5600 ton o przeciętnej zawartości 1,3% tlenku uranu i 5,52 mg. na tonę bromku rodu. W ten sposób towarzystwo otrzyma 162,400 funtów ang.*) tlenku uranu i 20,8 gr. bromku radu.

Nic więc dziwnego, że tego rodzaju widoki na przyszłość wpłynęły na wartość akcji towarzystwa tak, że dokupić się ich obecnie nie można.

Drugie jeszcze powstało towarzystwo „The Radium Radium Extraction Company of South Australi Limited“ w Adelaidzie, które nabyło ziemię przy Monnt Paiftner przestrzeni około ośmiu kwadratowych mil angiel. **); na przestrzeni tej są obecnie prowadzone badania. Dotychczas wytknięto potężny pas ziemi do 3 kilometrów długi, w którym zawartość rud promieniotwórczych korundu i monacytu ustalono robiąc szereg szybów. Najlepsze rudy znaleziono w szybie № 6. Tutaj żyła składa się prawie z czystego autunitu, wykazującego elektroskopowo 30% tlenku uranu. 5 ton tej rudy w celu dalszej przeróbki przesłano do Europy. Pokłady korundu i monacytu nie zostały jeszcze dotąd bliżej zbadane.

Obydwa towarzystwa nie zamierzają wysyłać swych rud do Europy, lecz mają zamiar przerabiać je w Australji.

Oprócz towarzystw tych znalazło się wielu zazdrosnych, którzy nabyli tereny w okolicach Monnt Paitner; o zdobyczach ich jak dotąd, nic nie wiadomo.

(*Chem. Zeitschr. 1912, 12—13*). *Lk.*

---

*) 1 funt. ang =0.373 kilo; 1 funt polski=0 405 kilograma.

** Mila ang =169.33 metra.

WIADOMOŚCI DROBNE.

Światowa produkcja ropy. Największą produkcją ropy w r. 1911 miały, jak zwykle, Stany Zjednoczone Ameryki. Produkcja ta wynosiła 285 miljonów centnarów metr. i była o 10 miljonów większą, niż w r. 1910, a o 130 milj. większa od produkcji w r. 1904. Drugie miejsce zajmuje produkcja ropy w Rosji, jakkolwiek produkcja ta znacznie spadła. W r. 1904 produkcja rosyjska stanowiła 105 milj. centnarów czyli $^2/_3$ ówczesnej produkcji amerykańskiej, w roku 1907 spadła do 84 milj., w r. 1910 podniosła się do 95 milj., a w ubiegłym roku spadła znów na 90 miljonów, dzisiaj więc stanowi tylko $^1/_3$ amerykańskiej produkcji. Trzecie miejsce pod względem produkcji zajmowały w r. 1911 Indje Holenderskie z produkcją 15,95 miljonów centnarów. Do roku 1911 to miejsce zajmowała Galicja, która dzisiaj zajmuje już piąte miejsce, gdyż na czwartym miejscu jest Rumunja z produkcją 15,44 milj. Galicja dała w roku ubiegłym już tylko 14,55 miljonów centnarów; w r. 1910 Galicja miała jeszcze produkcję 17,63 miljony, gdy Rumunja tylko 13,52 miljony centnarów.

Rola Rosji w handlu niemieckim. W prasie niemieckiej ukazały się dane ostateczne o handlu zagranicznym Niemiec w r. 1911, które pozwalają ustalić rolę Rosji w wywozie i przywozie niemieckim.

W r. 1911 przywieziono do Niemiec towarów za 9 705 miljonów marek (bez kruszczów szlachetnych), co daje w porównaniu z r. 1910 przyrost 8,6%. Pierwsze miejsce (odebrane Stanom Zjednoczonym) zajmuje w przywozie do Niemiec Rosja, jak to widać z poniższych cyfr:

przywóz do Niemiec	*1909*	*1910*	*1911*
	(w miljonach	marek)	
z Rosji	1.364	1.381	1.634
ze Stan. Zjedn.	1 263	1.888	1 344
z Anglji	723	767	809
z Austrji	755	759	739
z Francji	485	509	524

Wartość przywozu z Rosji w ostatnim roku wzrosła o 17% (+248 milj. mr.), a więc dwa razy silniej niż cały przywóz.

Wywieziono w r. 1911 z Niemiec towarów za 8.103 miljony marek (+8,4%). W wywozie pierwsze miejsce zajmuje Anglja.

Wywóz z Niemiec	*1909*	*1910*	*1811*
	(w miljonach	marek.)	
do Anglji	1.015	1.102	1.140
„ Austrji	767	822	919
„ Stan. Zjedn.	606	633	640
„ Rosji	444	547	625
„ Francji	455	543	599

Przędzalnie bawełny w r. 1911. Urzędowe biuro amerykańskie statystyczne (United States Census Bureau) oblicza ilość wrzecion czynnych na całym świecie w r. 1911 na 137,792,000. Z liczby tej przypada na Anglję 54,5 mil. wrz., na Stany Zjedn. 29,5 mil., na Niemcy—10,48 mil., na Rosję—8 67 mil., Francję—7,3 mil., Austro Węgry—4,6 mil., na Włochy—4,28 m. i t. d. Wszystkie przędzalnie zużyły 19,013,000 bel bawełny (w r. 1910—18,8 mil. bel.). Cyfra ostatnia nie jest ścisła, gdyż w niektórych krajach nie wszystka bawełna jest regestrowana.

Rozwój kultury bawełny. Ukończyły się posiedzenia w sprawie środków dla rozwoju kultury bawełny na Kaukazie południowym. Narada nakreśliła następujące środki: założenie dwu nowych stacji doświadczalnych, zakładanie plantacji wzorowych, organizacja wystaw i zjazdów, rozwój drobnego kredytu, poprawa dróg, badanie plantacji bawełny w Persji; założenie biura informacyjnego w Stanach Zjedn.

Kaflarstwo w Galicji. Z powodu Zjazdu ceramików w Krakowie na porządek dzienny wchodzi obecnie położenie kaflarń krajowych, które nazwać można wprost rozpaczliwem. W Galicji istniał poważny zastęp fabryk i warsztatów kafli, produkujących wyroby tanie i bardzo dobre, a krajowemu zapotrzebowaniu w zupełności odpowiadające. Tylko w bardzo wyjątkowych razach sprowadzano kafle zagraniczne, mianowicie kiedy chodziło o luksusowe przedmioty. Dziś stosunki zmieniły się na gorsze o tyle, że nietylko przedmioty wyjątkowe, ale i codzienne sprowadza się z za kraju, a większe zakłady galicyjskie ruch redukują, mniejsze zaś jedna po drugiej znikają. W miastach i miasteczkach osiedlają się agenci nasłani przez kaflarnie obce. Słusznie też „Polski związek przemysłu ceramicznego“ w Krakowie nawołuje społeczeństwo, by nie dało upaść tej tak poważną ilość ludzi zatrudniającej gałęzi wytwórczej. Sprawą tą zajmował się zjazd ceramików w Krakowie.

Przemysł cynkowy w Królestwie Polskiem, podług danych „Przeg. Górn.-Hutn.“, w latach od 1908 do 1911 rozwijał się jak następuje:

Wytwórczość:	1908	1909	1910	1911
Galmanu	3,647,233	3,027,239	3,301,728	2 445,189
Galmanu z błyszczem ołowiu	323,406	333,045	384,540	955,512
Cynku łącznie z pyłkiem cynkowym	573,466	526,194	565,288	615,939

Produkcja miedzi na Uralu w ciągu pierwszych dwu miesięcy r. 1912 dosięgła 160 071 pudów; przewyższyła zatem wytwórczość takiego samego okresu czasu r. 1911 o prawie 45 tysięcy pudów. Najsilniejszy wzrost wytwórczości (+26 tys pud.) dały zakłady górno-kysztymskie.

Cynober na Uralu. W kopalniach Wierchnie-Iesetskich na Uralu (w pow. Jekaterynburskim) odkryto pokłady cynobru, które zawiera około 10% i więcej rtęci. Być może na Uralu rozwinie się nowa gałąź produkcji górniczej—produkcja rtęci.

Produkcja węgla kamiennego na Uralu w roku bieżącym rozwija się w szybkiem tempie. W ciągu pierwszych 2 ch miesięcy wydobyto węgla 11,280 820 pudów, gdy w tym samym czasie roku 1911 wydobyto około 8 miljonów pudów, a więc o 3,012 980 pudów mniej, niż w styczniu i lutym r. 1912.

Spożycie węgla i koksu zagranicznego, przywiezionego przez komory w Królestwie Polskiem w styczniu r. b. w ogólnej ilości węgla 8,400 tysięcy pudów i koksu 2,333 tysięcy pudów, według kategorji odbiorców było następujące: Zakłady gazowe spożyły 787 tys. pudów węgla (Warszawa, Kalisz, Łódź, Lublin i Piotrków); cukrownie w granicach Królestwa spożyły 88 tys. pudów węgla i w guberniach południowo zachodnich—223 tys pud. węgla; zakłady metalurgiczne—752 tys. pud. węgla i 1,79 tys. pud. koksu; zakłady metalurgiczne przeróbne oraz mechaniczne—1,184 tys. pud. węgla i 388 tys. pud. koksu; zakłady przemysłowe—2,420 tys. pud. węgla i 117 tys. pud. koksu. Pozostali spożywcy: w Warszawie—200 tys. pud. węgla, w Łodzi—148 tys pud. węgla i poza Warszawą i Łodzią—610 tys. pud. węgla Ostatnia cyfra zawiera przeszło 400 tys. pud. węgla na spożycie domowe w Kaliszu i jego okolicy, gdzie węgiel śląski przywożony przez Szczypiorno, korzystając z ulgowego przywozu w Prusach, konkuruje z węglem dąbrowskim.

Wytwórczość żelaza w Rosji europejskiej w 1911 roku. Według wiadomości „Centralnej statystyki przemysłu żelaznego“, wytwórczość żelaza w Rosji Europejskiej i Król. Polskiem była następująca.

	Wytwórczość		Zapasy w d. 31 grudnia	
	w tysiącach pudów			
	1910 r.	1911 r.	1910 r.	1911 r.
Surowiec				
Rosja europejska . . .	185.595	219 075	28.164	23.431
Królestwo Polskie	15.300	21 161	3.675	2.771
stosunek odsetkowy Król. Polsk. do Rosji europ.	8.24	9 64	13.05	11 78
Wyroby półgotowe				
Rosja europejska . . .	216.293	241.056	10.830	8.910
Królestwo Polskie	24.641	27.867	1.313	960
stosunek odsetkowy j. w.	11.41	11.56	12.12	10 77

Wyroby gotowe				
Rosja europejska . . .	184.167	202 703	22.905	22.638
Królestwo Polskie	20.490	22 619	1.338	1.559
stosunek odsetkowy j. w.	11.12	11.16	5.84	6.88

Wytwórczość hut żelaznych południowo-rosyjskich wzrosła w r. u. bardzo znacznie, gdyż przewyższyła o 10.90% produkcję 1910 roku, podczas, gdy zbyt nie zdołał podążyć w tym samym tempie, wznosząc się tylko o 6,72%. Wzrost ten, dla poszczególnych rodzajów wyrobów gotowych, wyrażony w tysiącach pudów, uwidoczniony jest w poniższem zestawieniu

	wytwórczość		zbyt	
	1911	1910	1911	1910
belki żelazne	14.936	10.954	14.480	11.581
żelazo sztabowe i fasonowe	33.962	29.575	29.347	26.140
blacha gruba	13.034	10.546	7.895	6.649
szyny normalne	19.890	21 945	19.229	21 913
blacha do krycia dachów. .	5.170	5.507	5.456	5.280
drut	8.619	8.058	8.845	8.233
rury lane	2 724	2.097	2.117	2.072

Produkcya srebra na Uralu dała w r. 1911 około 186½ pudów srebra, czyli 120 pudów więcej niż w roku 1910 Nie wchodzi w tę cyfrę srebro, wydobyte przez wytapianie z rud, zawierających srebro, złoto, miedź i ołów, od których złoto i srebro oddzielane jest w Hamburgu. Jeśli tę ostatnią pozycyę srebra przyjąć w wysokości z roku 1910, to ogólna wytwórczość srebra na Uralu w r. 1911 dojdzie do 500 pudów. Ural pod względem wytwórczości srebra w Rosji zajmuje pierwsze miejsce.

Handel środkami kosmetycznemi i perfumeryą w St. Zj. Am. Płł. W r. 1910 przywieziono do Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej perfum i kosmetyków różnych za ½ miljona dolarów, wywieziono zaś za 300,000 dol. W roku ubiegłym natomiast (1911 ym) przywieziono tam tych artykułów za 1½ miljona dol., wywieziono zaś za 1 milion dol. Cyfry te wykazują, jak kolosalnie zapotrzebowanie rynku amerykańskiego wzrasta. Największą ilość środków kosmetycznych i perfum importuje do Stanów Zjedn. Francya, która wywiozła w roku 1911 tam artykułów tych za 1,3 miliony dolarów; znacznie mniej przywieziono z Anglii (za 82199 dol.), i z Niemiec (za 58470 dol.). Po za temi państwami wywiozły do Ameryki nieznaczne ilości różne kraje europejskie, Japonja, Chiny, Francya, Kuba, Indye Zachodnie i niektóre państwa południowo-amerykańskie.

W zestawieniu z powyższemi cyframi charakteryzuje nam wzrost zapotrzebowania na wzmiankowane tu artykuły — rozwój produkcyi tych przetworów; w r. 1890 wyprodukowano ich za 4,5 milionów dolarów, w 1900 — za 7 milionów, w roku zaś 1905 produkcya ta dosięgła 11 milionów dolarów.

Zachowanie ostrożności przy otwieraniu butli z tlenem. Jednym z pierwszych warunków zachowania ostrożności przy otwieraniu butli z tlenem jest najstaranniejsze usuwanie tłuszczów i oliwy z zaworów, kołnierzy i t. p., wogóle z części, na które bezpośrednio może działać tlen stężony. Niezachowanie tego przepisu może pociągnąć za sobą smutne następstwa *Zeitschrift des Bayerischen Revisions-Vereins* w zeszycie styczniowym r. b. opisuje wypadek, jaki się zdarzył w jednej z fabryk przy otwieraniu butli z tlenem: do butli przymocowano manometr kontrolujący, nie wyczyściwszy poprzednio starannie kołnierzy z tłuszczu, pozostałego przy obróbce, wskutek czego, przy otwieraniu zaworu nastawnego butli, nastąpił wybuch, manometr kontrolujący z wielkim hukiem został odrzucony, pokazał się płomień, który jednak wkrótce zgasł. Robotnik, znajdujący się przy butli, upadł, nie poniósłszy na szczęście żadnego szwanku. Butle, stojące bliżej, zostały poprzewracane. Gorszych następstw tym razem nie było, dzięki tylko temu, że w butli znajdował się rzeczywiście czysty tlen, nie żadna inna mieszanina wybuchowa.

Nowy sposób zmiękczania wody. W ostatnich czasach w Ameryce i Europie czynione są liczne próby i doświadczenia z interesującym wynalazkiem zmiękczania wody, polegającym na przepuszczaniu jej przez koryta glinowe. Amerykanin Duggan na zebraniu chemików w Nowym Jorku miał odczyt na temat powyższy, przepowiadając nowemu wynalazkowi świetną przyszłość. Woda, pod wpływem glinu, staje się podobno nadzwyczaj miękka, zużycie zaś glinu jest zaledwie dostrzegalne. Światło ma przytem odgrywać też ważną rolę.

Ruch patentowy we Francyi i w Niemczech. W *Technique Moderne* p. Lainel podaje ciekawe zestawienie, dotyczące ruchu patentowego we Francyi i Niemczech. Przed trzydziestu laty, na 7000 zgłoszeń patentowych w Niemczech, wypadało 7600 zgłoszeń we Francyi. W r. 1910 niemiecki urząd patentowy otrzymał 45209 zgłoszeń, francuski zaś 15000. W r. 1900 dochód z opłat patentowych wynosił 3627 tys. fr. we Francyi i 3395 tys. fr. w Niemczech; w r. 1910 wpływy niemieckiego urzędu patentowego wynosiły 10443 tys. fr. a francuskiego zaledwie 4681 tys. fr.

W r. 1910 na 15996 zgłoszeń patentowych we Francyi 7409, t. j. 46% podanych było przez francuzów; około 20% zgłoszeń podali przytem niemcy. Naodwrót na 45209 zgłoszeń do urzędu patentowego w Niemczech 35190 t. j. 77% podali niemcy, Francuzi zgłosili w r. 1910 w Niemczech zaledwie 1768 podań patentowych. O surowości ocen niemieckiego urzędu patentowego świadczy fakt, że na 45209 zgłoszeń udzielono patentów 12100.

W pokłady rudy żelaznej obfitują: okolice Siewierza, w pow. Będzińskim. Pokłady te nie objęte są żadną koncesyą, gospodarze więc ze wsi okolicznych Mierzęcic, Boguchwałowic, Przeczyc, Nowej Wsi i Piwonii, eksploatują te pokłady w sposób rabunkowy, wywożąc rudę do najbliższego pieca (3 mile) hutniczego, przy fabryce Huldczyńskiego w Zawierciu. Wieś Piwonia, gdzie znajduje się najwięcej procentowa ruda, ofiarowywa zupełnie bezinteresownie potrzebny obszar ziemi temu, kto zechce tam zbudować piec wielki Oprócz rudy żelaznej, w wymienionych wsiach znajdują się i inne bogactwa, t. j. w Mierzęcicach — glinka ogniotrwała, w Piwonii i Siewierzu — grube, bo sięgające 20 *m*, pokłady gliny, zdatnej na kafle itp.

Mydło i perfumerya w Smyrnie. W Smyrnie egzystują 2 fabryki mydła, które produkują dwa gatunki mydła Jeden jest wyrabiany bez domieszek, drugi zawiera domieszkę gliny od 10% do 45%. Ogólna produkcja tych mydeł wynosi 176,000 pudów, w tem 80% pierwszego gatunku i 20% drugiego.

Do Smyrny przywożą dużo mydeł marsylskich, również w dwóch gatunkach. Pierwszy gatunek sprzedaje się od 65—70 franków za 100 kg., drugi od 60—62 fr. Fracht na koszt wysyłającego do Smyrny. Wypłata gotówką. Przywożą tu również i mydło angielskie, które używane jest wyłącznie do mycia. Wyroby kosmetyczne dowożą Niemcy, Anglia, Włochy, Austrya i Rosya. Przytem zwykle fracht, asekuracya i przewóz z Francyi i Anglii idzie na koszt odbiorcy, przy towarze zaś z pozostałych krajów koszty powyższe obciążają fabrykanta. Warunki wypłaty — kredyt 6 ciomiesięczny, przy regulacyi za gotówkę 5% sconta. Prócz mydeł Smyrna produkuje dużo wody kolońskiej, która z powodu nizkiej ceny, konkuruje z powodzeniem z wyrobami zagranicznemi, a tembardziej z rosyjskiemi wyrobami, które są o 50% droższe niż sprowadzane z innych krajów. Natomiast mydła pachnące rosyjskiego wyrobu, z powodu umiarkowanej ceny i dobrego gatunku, śmiało konkurować mogą z zagranicznemi.

Wystawa międzynarodowa w Holandyi. W setną rocznicę samodzielności swej, a więc w r. 1913, Holandya zamierza zorganizować u siebie wystawę międzynarodową. Plan wystawy oparto na innych, niż wogóle wszystkie dotychczasowe wystawy, podstawach. Wystawa rozbita będzie na poszczególne wystawy w 16 miastach holenderskich; każde z tych miast weźmie w ten sposób udział w wystawie powszechnej ze ściśle ograniczonym zakresem materjału wystawowego, odpowiadającym jego warunkom lokalnym, ekonomicznym i kulturalnym.

Zagadnienia komorowo-taryfowe. Ministerjum Handlu i Przemysłu podało projekt do Departamentu Państwowego przedyskutowania pewnych paragrafów ogólnych taryf komorowych. Ministerjum Handlu i Przemysłu uważa, że obecnie cena siarczanu amonowego (82$^1/_3$ kop.—pud) jest zbyt wysoką i należałoby ją zmniejszyć do 40 kop. za pud do 18 grudnia 1917 r.; kwaśny azotan wapnia i azotan wapnia należałoby przepuszczać bez cła. do 18 grudnia 1917 r. Cło za lampki elektryczne z nitką metaliczną w oprawie. Ministerjum Handlu i Przemysłu proponuje naznaczyć w wysokości 65 rb. za pud (obecnie 30 rb.), a za takie same lampki bez oprawy 90 rb.

Cło za kakao zaprojektowano zmniejszyć z 6 rb. 75 kop. na 4 rb. 50 kop., czyli że ustanowić takie samo, jakie istniałe do r. 1900. Komisja finansowa Rady Państwowej wypowiedziała się za przyjęciem projektu.

Rada zjazdu Przedstawicieli Handlu i Przemysłu Południa Rosji. Celem zjazdu tego, w którym brali udział delegaci ziemstw, miast, komitetów giełdowych, organizacyi przemysłowo handlowych z Południa Rosji, w liczbie przeszło 50 osób, było zdanie sobie sprawy z potrzeb ekonomicznych i gospodarczych Południa Rosji, odmiennych od potrzeb północy.

Między innemi rozpatrywane były kwestje detalicznego eksportu rosyjskiego i importu niemieckiego w związku w ustanowioną taryfą celną, następnie warunki eksportu i importu do czasu umowy i po umowie z r. 1904. Zebranie postanowiło zorganizować specjalną komisję z pośród stowarzyszeń i przemysłowo handlowych organizacji w celu zwołania zjazdu w kwestji przepatrzenia handlowej ustawy rosyjsko-niemieckiej. Zjazd ten odbyć się ma w najbliższej przyszłości w Odesie.

Sprawy celne. Ministerjum przedłożyło Dumie Państwowej projekt zmiany ceł na różne artykuły. Między innemi cło od koksu surowego ma być zniżone z 6.75 rb. na 4.50 rb. od puda.

Przemysł południa Państwa Rosyjskiego. Podług statystyki ministerjum przemysłu i handlu w r. 1909 było zakładów przerabiających środki spożywcze 3607 z produkcyą za 465707 tys. rb., przerabiaj. produkta zwierzęce—172 z obrotem 16951 tys. rb., przerabiaj. produkt. górnicze—1927 przedsiębiorstw z obrotem 275102 tys. rb.; chemicznych zakładów było 156 z obrotem 20541 tys. rb., przemysł włóknisty reprezentowany był przez 136 zakładów z obrotem 7886 tys. rb., przeróbce drzewa poświęconych było 452 firm z obrotem 16225 tys. rb., zakładów metalurgicznych było 5 z produkcyją 17617 tys. rb., fabryk maszyn 34 z obrotem 12807 tys. rb., razem 6489 przedsiębiorstw z obrotem 832832 tys. rb. *st.*

Dywidendy rosyjskich i niemieckich towarzystw akcyjnych. Rosyjskie i niemieckie towarzystwa akcyjne wypłacały w ostatnich czasach przeciętnie następujące dywidendy:

	Rosyjskie	*Niemieckie*	
	1909	1909/10	1910/11
Przem. górniczy	1,80	8,4	9,1
„ metaliczny	1,80	8,8	8,9
„ spożywczy	7,28	7,2	7,8
„ włókienny	6,37	8,4	7,4
„ chemiczny	8,79	14,2	14,7
„ mineralny	3,14	6,5	6,4

Jak widać z tej tablicy, dywidendy rosyjskich przedsiębiorstw akcyjnych w porównaniu z niemieckiemi stoją b. nisko, co się uwydatnia szczególnie, w przemyśle górniczym. Należy przytem nadmienić, że dywidenda 1,8%, wypłacona przez przemysł górniczy, jest, począwszy od r 1905, najwyższą.

Podobnie i dywidendy przemysłu chemicznego w Rosji i Niemczech różnią się ogromnie. Wraz z wzrostem dywidendy wzrastały w Niemczech i kapitały zakładowe towarzystw akcyjnych podczas gdy w Rosji kapitały te wzrastały w bardzo słabym stopniu. Uwidacznia ten stan rzeczy następująca tabelka

	Tow. rosyj. (w milj. rb.).		*Tow. niem. (w mil. mar.).*		
	1907/8	1909	1907/8	1909/10	1910/11
Przem. górniczy	754 4	733,8	2,009,7	2,221,1	2,380,4
„ metaliczny	181,8	197,9	1,189,0	1,540,2	1,625,7
„ chemiczny	63,9	85,6	362,0	462,5	470,0
„ mineralny	59,3	60,2	416,0	419,0	422,1
„ spożywczy	201,0	232,8	970,1	989,4	994,2
„ włókienny	498,4	560,0	569,9	582,7	593,2

m.

Kondensowane mleko w Japonii stało się jednym z najbardziej używanych środków spożywczych. Zapotrzebowanie jego pokrywa tylko w ilości 15% produkcya japońska, resztę zaś dostarczą Ameryka, Anglia i Szwajcarya. Miejscowa produkcya cierpi wskutek trudności technicznych, wysokich cen na cukier i braku mleka. Zaufanie w swe siły zdaje się powoli opadać. Wskutek tego też zmniejszono obecnie cło prawie do połowy i wynosi ono obecnie 5.50 jenów za 100 kinów. *zp.*

Produkcja nafty w 1911 r. w okręgu Bakuńskim na głównych polach wyniosła 425 miljonów pudów, a więc o 53,1 miljona pud. mniej, niż w r. 1910. Wytryski ropy dostarczały o 32,9% mniej, niż w roku poprzednim. W 1911 r. wywiercono 4,436 sążni mniej; tylko w ostatnim kwartale r. ub. z powodu kolosalnego podwyższenia cen na naftę, wiercenia podjęto w szerszym rozmiarze. Niedostateczna eksploatacja i wzrost eksportu odpadków naftowych (o 7%) zmniejszył znacznie zapasy miejscowe. Pod koniec roku zapasy ropy naftowej wyniosły 16,1 miljonów pudów (w r. 1910— 5,3 milj. pudów). Ceny w Baku skoczyły przeciętnie o 44%, z 15 kop. na 21.6 kop. za pud.; w październiku nastąpiło na rynku pewne uspokojenie, w grudniu zaś ceny ponownie wzrastać poczęły, a mianowicie z 24,0 na 25,4 kop. W połowie stycznia 1912 r. ceny wzrosły do 29$^3/_4$ kop. za pud.

Eksploatacja węgla w Rosji. W ciągu ostatnich 5 lat w państwie rosyjskiem wydobyto następujące ilości węgla w miljonach pudów.

	1906	*1907*	*1908*	*1909*	*1910*
Zagłębie Dąbrowskie	282,8	330,1	344,3	347,5	?40,7
Zagłębie Donieckie	869,4	1060,5	1114,9	1089,5	1018,8
Ural	47,2	41,5	47,8	42,7	34,8
Centralna Rosja	19,6	21.9	19,5	15,4	13,9
Kaukaz	2,3	2,9	3,2	2,6	2,4
Turkiestan	2,3	2,9	3,2	2,6	—
Syberja Zachodnia	2,4	1,5	1,7	2,7	—
Syberja Wschodnia	30,2	31,5	16,4	33,6	—

W roku 1910 zużyto węgla w miljonach pudów, na kolejach 220,1, do fabryk metalugicznych 166,0, do cukrowni 54,0, do fabryk różnych 110,4, do statków parowych 41,6, do fabryk soli 5,9, do gazowni 5,5, przez innych konsumentów 182,9.

Zwrot ceł od materjałów i maszyn, używanych w produkcji maszyn bawełnianych, lnianych i konopnych, oraz ceł od zapałek następuje obecnie tylko przy wywozie zagranicę. Wyjątkowo zwracane jest cło przy wywozie wyrobów bawełnianych i niektórych wełnianych i do generał gubernatorstwa Nadamurskiego przez porty, leżące na północ od ujścia Amuru. Ministerjum Handlu i Przemysłu wniosło do Dumy państwowej projekt prawa o zwrocie ceł przy wywozie powyższych wyrobów do innych kresów, do których towary zagraniczne przychodzą bez cła, a mianowicie od obwodu Jakuckiego, na Sachalin, do Nowej Ziemi, Murmanu, m. Koły.

Zarazem ministerjum uważa za właściwe rozszerzyć zakres towarów wyrobu rosyjskiego, przy wywozie których do wyżej wspomnianych kresów Dalekiego Wschodu należałoby zwracać cła, i chce włączyć do nich wyroby lniane i konopne, zapałki oraz szereg przedmiotów codziennej potrzeby.

Obniżenie akcyzy od cukru. W dniu 17 marca Duma państwowa uchwaliła obniżkę akcyzy od cukru o 75 kop. zarówno od kryształu, jak i od rafinady,—pomimo, że przedstawiciel rządu oponował przeciw tej zniżce ze względu na interesy skarbu, który z tego tytułu będzie miał o 50—55 mil. rb. mniej, więk-

szość Dumy wszakże, opierając się na doświadczeniu zagranicy, że obniżka akcyzy od cukru wywołuje większe spożycie, a więc interesy skarbu na tem nic nie tracą, argumentów wiceministra skarbu nie uwzględniła. Obniżenie akcyzy od cukru będzie skutecznym środkiem walki z domniemaną „nadprodukcją“, a raczej ze zbyt małą konsumcją cukru, która przy cenach obecnych nie może zużyć całej wytwórczości cukrowni i rafinerji.

Z przemysłu naftowego w Galicji. Spółka „Kali“ celem badania swoich terenów potasowych w okolicy Kałusza wywierciła szyb do głębokości 600 metrów; w szybie tym niespodziewanie pojawiły się gazy naftowe, które zaczęły wyrzucać błoto z szybu. We Lwowie ukonstytuowała się spółka z ograniczoną poręką, która złożyła na razie 100,000 koron kapitału, celem dódoprowadzenia wspomnianego szybu do głębokości tysiąca metrów. Spółka „Kali“ odstąpiła tej nowej spółce, która przybrała nazwę „Kałusz“, część terenu, zastrzegając sobie 7% brutto; jeśli w szybie tym rzeczywiście pokaże się ropa, to otworzy się nowy teren naftowy, który może być bardzo dużym.

W Schodnicy po ożywionym ruchu terenowym i wykupnie i rozparcelowaniu terenów, przystąpili lub wkrótce przystąpią do montowania szybów S ka Baron Walisch-Leniecki na kopalni „Helena“, Śmiałowski dla spółki „Trypolis“, W. Smakowski i S-ka rozpocząć mają montowanie dwóch szybów „Zorza“ i „Jutrzenka“

WIĄDOMOŚCI BIEŻĄCE.

Tow. akc. czudowskiej fabryki zapałek „Słońce“ zamierza powiększyć kapitał zakładowy.

Nowa cukrownia. W gub. Połtawskiej w majątku pp. Szemietów powstaje nowa cukrownia. Buduje ją tow. akc. cukrowni „Michajłów“ z kap. akc. 600,000 rb.

Tow. akc. naftowemu „Mazut“ zezwolono powiększyć kapitał zakładowy z 6 do 12 mil. rubli.

Uruchomiono pod Szczekocinami, przy stacji Sędziszów (w gub. Kieleckiej) fabrykę papieru czerpanego „Dąbrowica“.

Gazeta „Marché d'Anvers donosi, że „Tow. anon. Cementowni w Europie Wschodniej“ prowadzi układy o nabycie 5.000 dziesięcin ziemi w gub. Twerskiej dla budowy cementowni, fabryki płyt cementowych i cegieł.

Pod Lublinem powstaje fabryka „Eternitu“. Pisma lubelskie donoszą, że fabryka ta zakontraktowała od cementowni „Firlej“ potrzebne na czas lat dwunastu ilości cementu. Fabryka wyrabiać będzie dachówki z cementu i asbestu.

W Kamieńcu Podolskim organizuje się tow. akc. „Berest“ dla eksploatacji kamieniołomów i zakładów ceramicznych. Kapitał zakładowy 250,000 rb.

Tow. Rostowskie fabryki cykoryi „I. Wachramiew i S ka“ zamierza powiększyć kapitał zakładowy z 400 na 500 tysięcy rb.

Towarzystwu rosyjskich zakładów benzolo-anilinowych pozwolono powiększyć kapitał zakładowy.

Fabryka sukna K. A. Moesa w Choroszczu pod Białymstokiem buduje nową farbiarnię i apreturę.

Organizują się następujące towarzystwa: Nowogrodzkie tow. akc. cementowni. Kapitał zakładowy ustalono na 2 mil. rb.

Towarzystwo akcyjne dla eksploatacji cukrowni rybnickiej w pow. Bałckim, z kapitałem 1 mil. rb.

Towarzystwo akcyjne, celem wybudowania i eksploatacji cukrowni w Tataryńcach, w pow. Płoskirowskim, należący do dóbr hr. K. Orłowskiego. Kapitał zakładowy wynieść ma 660,000 rubli.

Towarzystwo akcyjne „Fabryki farb, lakierów i wyrobów chemicznych S. A. Krause“, które nabywa fabrykę tow. handlowego p. f. Ludomir Popławski i Stefan Kujawski, dawniej S. A. Krause. Kapitał zakładowy 300,000 rb. (w 1200 akcjach po 250 rubli).

„Belgijskie Anonimowe Towarzystwo fabryki jedwabiu sztucznego w Myszkowie“. Kapitał zakładowy 3 milj. fr.

Na budowę pieca wapiennego w Michałowicach, w pow miechowskim, otrzymał pozwolenie p. T. Dąbrowski.

W Połtawie odbędzie się narada przedstawicieli ziemstw w sprawie założenia ziemskiej cementowni okręgowej.

Projektowana jest budowa fabryki dachówek, drenów i cegieł w Uściu Zielonem, fabryka cementu w Trościańcach, oraz fabryka gipsu, wapna i kopalnia alabastru białego i czarnego w Krosiejowie, w Galicji.

Pod nazwą „Berest“ tworzy się w Kamieńcu Podolskim Tow. akc. z kapitałem 250 tys. rubli dla eksploatacji zakładów cegielnianych i ceramicznych, oraz kamieniołomów.

Bank przemysłowy zamierza założyć w najbliższym czasie fabrykę asfaltu we wschodniej Galicji.

Nowy browar. Przy stacji dr. żel. Nadwiślańskiej Trawniki, rozpoczęto budowę browaru parowego, który przed zimą ma być ukończony. Wzniesiony on będzie przez zawiązano niedawno Tow. akcyjne.

Liczba fabryk krochmalu w Królestwie Polskiem ciągle wzrasta. Przed 10 laty było u nas 18 krochmalni, obecnie zaś jest ich 50. Zorganizowane Towarzystwo krochmalników sprzedaje rocznie 200 pud, na potrzeby miejscowe, oraz wywozi 500 pud., głównie do Anglji i Francji.

Nowa gorzelnia. Pp. Stan. Zagrodzki i Antoni Malutyński otrzymali pozwolenie na budowę gorzelni w Charsznicy, w pow. miechowskim.

Wkrótce ma powstać w Łodzi nowe laboratorjum chemiczne. Kierownikiem będzie inż. W. Lewi.

Farbiarnię i apreturę w Nowem Rokiciu, koło Łodzi, buduje A. Oberman.

Namiestnictwo we Lwowie udzieliło Andrz. ks. Lubomirskiemu, wspólnie z biurem dla spraw rolniczych we Lwowie koncesji wstępnej na założenie Tow. akc. p. f. „Galicyjskie cukrownie rolnicze“. Początkowy kapitał wynosić będzie 8 mil. koron. Towarzystwo zamierza budować cukrownie we wschodniej i zachodniej Galicji.

Galicyjski bank przemysłowy zakłada w Chodorowie wielką cukrownię i rafinerję, jako Tow. akc. z kapitałem 5 miljonów koron.

Ziemianie z okręgu czortkowskiego, tarnopolskiego i kołomyjskiego zorganizowali się w komitety legalne i chcą przystąpić do budowy cukrowni, opierając organizację na współdzielczości. Sprawą organizacji zajmuje się „Biuro do spraw rolnych“ we Lwowie.

W powiecie łubieńskim, gub. połtawskiej w majątku należącym do pp. Szemietów, powstaje nowa cukrownia. W tym celu organizuje się Tow. akc. p. n. „Michajłów“, z kapitałem zakładowym 600 tys. rubli.

Organizowane jest Tow. akc. cukrowni i rafinerji Kozaczańskiej, w celu wybudowania i eksploatowania cukrowni i rafinerji w dobrach ks. Kurakinowej w pow. zwinogródzkim. Kapitał zakładowy wynieść ma 600 tys. rubli.

Organizuje się nowe towarzystwo akcyjne dla eksploatacji cukrowni rybnickiej w pow. Bałckim, z kapitałem w wysokości 1 mil. rb.

Organizuje się Tow. akc. cukrowni i rafinerji p. n. „Wieryń“, w celu nabycia i eksploatacji cukrowni „Olchowatka“ (gub. Woroneżska pow. ostrogski) i budowy przy niej rafinerji. Kapitał zakładowy 650 tys. rubli.

Redaktor i wydawca Dr. Stanisław Weil. Druk A. Thiella, Grzybowska 43.